



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑩ DE 43 44 387 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 25 D 21/14  
C 25 D 3/38

②① Aktenzeichen: P 43 44 387.7  
②② Anmeld tag: 24. 12. 93  
④③ Offenlegungstag: 29. 6. 95

DE 43 44 387 A 1

⑦① Anmelder:  
Atotech Deutschland GmbH; 10553 Berlin, DE

⑦② Erfinder:  
Schumacher, Rolf, Dr., 10709 Berlin, DE; Dahms,  
Wolfgang, 13437 Berlin, DE; Schneider, Reinhard,  
90556 Cadolzburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑥④ Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von metallischen Schichten mit vorbestimmten physikalischen Eigenschaften und Anordnung zur Durchführung des Verfahrens

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anordnung zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer mit vorbestimmten physikalischen Eigenschaften aus Elektrolyten, die mit unlöslichen Anoden arbeiten. Zur Aufrechterhaltung des Kupferionengehaltes in der elektrolytischen Zelle wird dem Elektrolyten ein reversibel regenerierbares Redoxsystem zugegeben. In einem Kupfer-Ionen-Generator erfolgt durch einen außenstromlosen Vorgang unter Beteiligung des Redoxsystems die Auflösung von metallischem Kupfer. Zur Erzielung der physikalischen Kupfereigenschaften wird dem Elektrolyten eine Prozeßorganik zugegeben. Die oxidierte Stufe des Redoxsystems greift die Prozeßorganik an und sie verringert die kathodische Stromausbeute auf Werte, die zu einem unwirtschaftlichen Galvanisierbetrieb führen. Erfindungsgemäß werden die störenden Ionen des Redoxsystems in ihrer Lebensdauer so kurz gehalten, daß diese Nachteile nicht mehr auftreten. Erreicht wird dies unter anderem durch Mengenbegrenzung der Zugabe des Redoxsystems bei gleichzeitig überdimensioniertem Angebot an Kupferoberfläche im Kupfer-Ionen-Generator. Ferner wird die Elektrolytführung innerhalb und außerhalb der elektrolytischen Zelle so gewählt, daß eine störende Elektrolytdurchmischung nicht auftritt. Des weiteren wird die Anordnung eines Kupfer-Ionen-Generators beschrieben, die zur Anwendung des Verfahrens geeignet ist.

DE 43 44 387 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 95 508 026/307

24/32

Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer mit vorbestimmten physikalischen Eigenschaften aus wäßrigen, sauren Elektrolyten, das mit unlöslichen Anoden arbeitet sowie eine Anordnung zur Durchführung des Verfahrens.

Zur Erzielung von bestimmten physikalischen Eigenschaften elektrolytisch abgeschiedener Schichten wird dem Elektrolyten Prozeßorganik in geringen Mengen beigelegt. Hierbei handelt es sich vorwiegend um organische Stoffe, die sich bei vorgegebenen Prozeßbedingungen in der Regel geringfügig zersetzen. Zur Einhaltung vorgegebener Qualitätsmerkmale wird der Verbrauch der Prozeßorganik entsprechend ergänzt.

Soll beim Galvanisieren auch die Schichtdickenverteilung sehr gleichmäßig über die Werkstückoberfläche verteilt sein, so eignen sich hierfür besonders unlösliche Anoden. Sie sind in ihrer geometrischen Form dem Galvanisiergut anpaßbar und verändern im Gegensatz zu löslichen Anoden ihre Dimensionen praktisch nicht. Damit bleibt für die Schichtdickenverteilung wichtige Abstand von der Anode zur Kathode konstant. Wird die Metallionenkonzentration in Elektrolyten durch Zuführung entsprechender Metallsalze aufrechterhalten, so resultiert eine Aufkonzentration des Prozeßelektrolyten mit dem anionischen Elektrolytbestandteil. Dies bedingt aufwendige Entsorgungstechniken. Diese Problematik hat die praktische Anwendung von unlöslichen Anoden bisher auf Sonderfälle beschränkt.

Wird dem Elektrolyten ein reversibel regenerierbares Redoxsystem zugegeben, so ist es möglich, den Metallionengehalt ohne Aufsalzeffekte auch unter Verwendung von unlöslichen Anoden aufrechtzuerhalten. Die Ergänzung von Kupfer erfolgt durch einen Kupfer-Ionen-Generator. Hier wird durch einen außenstromlosen Vorgang unter Beteiligung des Redoxsystems metallisches Kupfer aufgelöst, wobei eine Komponente des Redoxsystems in die niedrige Wertigkeitsstufe überführt wird. Die Regenerierung des Redoxsystems erfolgt durch elektrochemische Reoxidation an den unlöslichen Anoden. Der Kupfer-Ionen-Generator wird mit metallischem Kupfer befüllt. Er ist mit dem Bad durch Rohrleitungen so verbunden, daß der Elektrolyt im Kreislauf geführt werden kann.

In der Patentschrift DD 2 15 589 A1 wird ein Verfahren zur elektrolytischen Metallabscheidung beschrieben, das mit einem Redoxsystem bei erzwungener Konvektion arbeitet. Anwendung findet diese Technik bei hohen Stromdichten. Zur Aufrechterhaltung des Kupfergehaltes enthält der Elektrolyt einen elektrochemisch oxidierbaren und reduzierbaren anorganischen Zusatzstoff. Er wird durch intensive Zwangskonvektion an die unlöslichen Anoden gebracht und von dort in einen Metall-Ionen-Generator, hier Regenerierraum genannt, geleitet. An den Anoden wird der anorganische Zusatzstoff so umgesetzt, daß die entstehenden Reaktionsprodukte zur Auflösung des Metalles im Regenerierraum herangezogen werden können. Diese Reaktion minimiert zusätzlich parasitäre Effekte, die an den Anoden zur Bildung von aggressiven Gasen wie Chlor oder Sauerstoff führen. Das beschriebene Verfahren führt zur Anreicherung der oxidierten Form des Redoxpartners.

Die Auflösung des Metalles im Regenerierraum ist unabhängig vom Prozeß der Metallabscheidung am Behandlungsgut. Deshalb wird bei dem bekannten Verfahren die Metallionenkonzentration in der elektrolyti-

schen Zelle durch die effektiv Metalloberfläche im Regenerierraum und durch die Strömungsgeschwindigkeit im Kreislauf reguliert. Bei Metallionenmangel im Elektrolyten wird die effektive Metalloberfläche und/oder die Strömungsgeschwindigkeit erhöht und bei Überschuß entsprechend verringert. Dieses Verfahren setzt also voraus, daß jederzeit im Elektrolytkreislauf ein Überangebot an metallösenden Ionen des reversibel arbeitenden Zusatzstoffes vorhanden ist. Sie werden zur Aufrechterhaltung einer konstanten Metallionenkonzentration in der elektrolytischen Zelle zum außenstromlosen Lösen von Metall im Regenerierraum mehr oder weniger genutzt. Dies führt zu dem Nachteil, daß die Ionen des Redoxsystems an der Kathode reduziert werden. Die Folge dieses Prozesses ist eine Verringerung der Stromausbeute. Bei Anwesenheit von organischen Zusatzstoffen reagieren diese Ionen mit ihnen und führen somit auch zu einem erheblichen Abbau dieser Prozeßorganik.

Die Galvanoanlage entsprechend der Patentschrift DD 2 15 589 A1 besteht aus einer elektrolytischen Zelle mit unlöslichen Anoden und einem Kupfer-Ionen-Generator wie in Fig. 7 dargelegt. Die elektrolytische Zelle 1 ist räumlich vom Kupfer-Ionen-Generator 2 getrennt. Der Badbehälter 3 hat einen Ablauf 4. Die Bezugssziffer 5 zeigt die unlöslichen Anoden A für die Vorder- und Rückseite des zu metallisierenden Behandlungsgutes 6. Die Kathode ist mit K bezeichnet. Den Elektrolysestrom liefern die Gleichrichtergeräte 7. Im Kupfer-Ionen-Generator 2 befindet sich das zu lösende Kupfer 8 in festem Zustand, jedoch lose geschüttet, um den Elektrolyten 9 über Rohrleitungen 10 von der Pumpe 11 gefördert im Kreislauf führen zu können. Als Redoxsystem für wäßrige, saure Kupferbäder eignen sich Eisenverbindungen, die in der Wertigkeitsstufe II und III vorliegen.

Eine sichere Prozeßführung ist an die Voraussetzung geknüpft, daß nachfolgende Vorgänge ablaufen:

Im Elektrolyten befindliche  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen werden an den Anoden elektrochemisch zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert und von dort durch Rohrleitungen 10 in den Kupfer-Ionen-Generator 2 geleitet. Im Kupfer-Ionen-Generator 2 wird  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert bei gleichzeitiger außenstromloser Lösung von  $\text{Cu}^0$  in  $\text{Cu}^{2+}$ . Diese Ionen werden mit Hilfe der Pumpe 11 in die elektrolytische Zelle zurückgeführt. An der Kathode wird  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^0$  umgewandelt und abgeschieden.

Versuche mit Leiterplatten in einer entsprechend der Patentschrift DD 2 15 589 A1 arbeitenden Galvanoanlage zeigten, daß unerwünschte Nebenreaktionen auftreten. Sie führten zum Abbau der Prozeßorganik und zur Verringerung der kathodischen Stromausbeute. Des weiteren reicht die durch Pfeile 12 in Fig. 7 angedeutete starke Anströmung der Anoden mit dem in die elektrolytische Zelle zurückgeführten Elektrolyten nicht aus, um gleichmäßige Schichten mit wirtschaftlichen Stromdichten zu erzeugen. In diesem Falle scheidet man nur mattes und sprödes Kupfer ab. Es hat sich gezeigt, daß die Kathode K, das zu galvanisierende Behandlungsgut 6, ebenfalls angeströmt werden muß. Erst diese Anströmtechnik führt zu praxisgerechten Abscheideraten und zu gleichmäßigen Schichtdickenverteilungen. Durch die einseitige Anströmung der Anoden findet eine Strömung des Elektrolyten vom Anodenraum 16 zum Kathodenraum 15 statt. Damit gelangt ein Teil der an der Anode oxidierten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen an die Kathode. Der Ionentransport ist durch die Pfeile 13 beschrieben.

Weitere  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen gelangen über den Kreislauf durch den Kupfer-Ionen-Generator 2 in die elektrolytische Zelle 1 und somit auch an die Kathode. Die auf diesen beiden Transportwegen in den Kathodenraum 15 gelangten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen werden an der Kathode reduziert. Abgesehen von der unzureichenden Qualität der abgeschiedenen Metallschicht hat dies auch eine Verringerung der Stromausbeute von mehr als 30% zur Folge. Dies ist wirtschaftlich nicht akzeptabel. Ferner hat es sich gezeigt, daß die oxidierte Form des Redoxsystemes zu einem globalen Abbau der Prozeßorganik führt. Durch die Anreicherung der Zersetzungsprodukte scheidet der Elektrolyt nach kurzer Zeit wenig duktile und lötschockunbeständige Kupferüberzüge ab. Das Aussehen verändert sich ebenfalls nachteilig.

Mit diesem Verfahren lassen sich zum Beispiel organikfreie Elektrolyte wie Mattkupfer mit sehr hoher Stromdichte auf gleichmäßig geformtem Behandlungsgut abscheiden. Bei der elektrolytischen Kupferabscheidung in der Leiterplattentechnik ist die Verwendung von organischen Glanzzusätzen und Einebnern jedoch eine zwingende Voraussetzung. Erst durch diese Prozeßorganik werden Eigenschaften wie z. B. Glanz, Bruchelongation und Stabilität bei Lötschocktests erzielt.

In der Patentschrift DD 2 61 613 A1 wird ein Verfahren zur elektrolytischen Kupferabscheidung aus sauren Elektrolyten unter Verwendung von Prozeßorganik zur Erzeugung von Kupferschichten mit definierten physikalisch-mechanischen Eigenschaften, vorzugsweise von glatten und hochglänzenden Schichten unter Verwendung unlöslicher Anoden beschrieben. Dem Elektrolyt sind ferner elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe zugesetzt. Diese sollen die Bildung von oxidierend wirkenden Stoffen an den Anoden wie zum Beispiel Sauerstoff oder Chlor verringern. Dies minimiert die Korrosion der Anoden und die Zerstörung der Additivgemische. Nachteilig bei diesem Erfindungsgedanken ist, daß es sich auf spezielle Additivgemische beschränkt. Die überwiegende Mehrzahl der in der Galvanotechnik bekannten Prozeßorganik zur Einstellung der physikalischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten ist somit nicht einsetzbar.

Die Nachteile, der in den Patentschriften DD 2 15 589 A1 und DD 2 61 613 A1 beschriebenen Verfahren zum Galvanisieren von Behandlungsgut unter Verwendung unlöslicher Anoden sowie Prozeßelektrolyten, die organische Zusatzstoffe und geeignete Redoxsysteme enthalten, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Erniedrigung der Stromausbeute
2. Zersetzung der Prozeßorganik
3. Anreicherung von Zersetzungsprodukten der Prozeßorganik im Elektrolyten

Aufgabe der hier beschriebenen Erfindung ist es, ein wirtschaftliches Verfahren und die dazu geeignete Anordnung zur elektrolytischen Abscheidung von gleichmäßig dicken Kupferschichten mit vorbestimmten physikalischen Eigenschaften wie Glanz und Bruchelongation aus einem wäßrigen, sauren Elektrolyten anzugeben, das mit unlöslichen Anoden, hoher kathodischer Stromausbeute und mit einem Kupfer-Ionen-Generator zur automatisierbaren Regenerierung des Elektrolyten mit dem abzuschcheidenden Metall arbeitet.

Gelöst wird die Aufgabe in einer Galvanoanlage mit einem Elektrolyten, der vorwiegend Prozeßorganik zur Erzielung der physikalischen Kupfereigenschaften ent-

hält. Dem Elektrolyten wird eine definierte Menge eines elektrochemisch reversibel arbeitenden Redoxsystemes zugesetzt, dessen Redoxpotential zur außenstromlosen Auflösung von Kupfer in einem Kupfer-Ionen-Generator geeignet ist. Bei gegebener Gesamtmenge des Redoxzusatzes wird die Bildungsrate der oxidierten Stufe von der Anodenoberfläche und dem anliegenden Potential vorgegeben.

Die Erfindung ist durch folgende Einzelheiten gekennzeichnet:

A) Der geschlossene Elektrolytkreislauf innerhalb und außerhalb der Galvanisierzelle wird so geführt, daß die Lebensdauer der an der Anode oxidierten Ionen des Redoxsystemes in der gesamten Galvanoanlage zeitlich so kurz gehalten wird, daß unter Einhaltung einer konstanten Kupferionenkonzentration in der elektrolytischen Zelle eine Zersetzung der Prozeßorganik durch diese Ionen vermieden oder drastisch verringert wird und daß die kathodische Stromausbeute mehr als 90% beträgt.

B) Die Begrenzung der Lebensdauer von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen von ihrer anodischen Entstehung und ihrer Reduktion im Kupfer-Ionen-Generator wird über die Strömungsgeschwindigkeit reguliert. Unterstützt wird diese Maßnahme durch eine Konstruktion, die kurze Wege zwischen der Entstehung der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen und ihrer Senke im Kupfer-Ionen-Generator berücksichtigt.

C) Die Gesamtmenge des dem Elektrolyten beigegebenen Redoxsystems ist so bemessen, daß praktisch alle dem Kupfer-Ionen-Generator zugeführten kupferlösenden Ionen zur dortigen außenstromlosen Auflösung von Kupfer benötigt werden. Die durch Auflösung nachgelieferte Kupfermenge ergänzt gerade den ausgearbeiteten Anteil. Die Gesamtmenge des Redoxsystemes verändert sich durch chemische Prozesse nicht. Durch Ausschleppung mit dem Behandlungsgut entsteht jedoch ein permanenter geringfügiger Verlust, der nachzudosieren ist. Zur Aufrechterhaltung der Kupferionenkonzentration und zur vollständigen Reduktion der in den Kupfer-Ionen-Generator eingeführten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionenmenge wird eine Mindestgröße an Kupferoberfläche im Kupfer-Ionen-Generator benötigt. Diese Kupferoberfläche kann nach oben hin beliebig vergrößert werden, insbesondere braucht sie aber nicht variabel zu sein. Damit ist auch das Nachfüllen von metallischem Kupfer in beliebigen Mengen oberhalb der Mindestmenge technisch einfach realisierbar.

D) Die Kupferionenkonzentration in der elektrolytischen Zelle läßt sich auch durch eine spezielle Elektrolytkreislaufführung beeinflussen. Im Kathodenraum befinden sich die reduzierten Ionen des Redoxsystemes, die an den Anoden durch den Elektrolysestrom elektrochemisch wieder zu kupferlösenden Ionen umgesetzt werden. Die Menge der kupferlösenden Ionen und damit die Kupferionenkonzentration wird verringert, wenn nur ein Teil des Elektrolyten aus dem Kathodenraum an die Anoden und von dort in den Kupfer-Ionen-Generator geleitet wird. Der andere Teil des Gesamtkreislaufes, der keine kupferlösenden Ionen enthält, wird direkt in den Kupfer-Ionen-Generator geleitet. Die Oberfläche des zu lösenden Kupfers ist wieder so reichlich bemessen, daß all in den Kupfer-Ionen-Generator eingebrachten kupferlösen-

den Ionen elektrochemisch umgesetzt werden können.

E) In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird die Menge des dem Elektrolyten zuzugebenden Redoxsystemes geringfügig unterhalb der Menge gehalten, die zur Aufrechterhaltung der Kupferionen-Konzentration in der elektrolytischen Zelle notwendig ist. Die fehlenden Kupferionen, beispielsweise fünf Prozent, werden durch andere Maßnahmen ergänzt. Erforderlich ist wieder eine Mindestoberfläche des Kupfers im Kupfer-Ionen-Generator. Sie stellt sicher, daß die Lebensdauer der kupferlösenden Ionen im Kreislauf nicht über den Kupfer-Ionen-Generator hinausreicht. Die Ergänzung der noch fehlenden Kupferionen in der elektrolytischen Zelle erfolgt im einfachsten Falle durch Zudosierung von Kupfersalzen. Diese bekannte Methode für Galvanisierereinrichtungen mit unlöslichen Anoden hat die eingangs erwähnten Nachteile. Durch Kombination mit der hier beschriebenen außenstromlosen Kupferauflösung kann die Nachdosierung von Kupfersalzen bis auf wenige Prozent abgesenkt werden. Vorteilhaft ist eine regelungstechnisch einfache, schnell reagierende Beeinflussung der Kupferionenkonzentration in der elektrolytischen Zelle. Ferner bewirkt die geringere Menge der im Umlauf befindlichen Ionen des Redoxsystems einen erhöhten Schutz der Prozeßorganik.

F) Eine weitere Möglichkeit zur Ergänzung der Kupferionen besteht durch Zuführung eines Oxidationsmittels in den Kupfer-Ionen-Generator. Dieses Mittel beteiligt sich dort an der Lösung des Kupfers, und zwar unabhängig von den Ionen des Redoxsystemes. Im einfachsten Falle wird Sauerstoff durch Lufteinblasung in den Kupfer-Ionen-Generator eingebracht und durch das lose geschütete Kupfer geleitet. Der Elektrolyt und/oder die Luft können zur besseren Reaktion so weit erwärmt werden, wie es für die Stabilität der Prozeßorganik zulässig ist. Die Vorteile dieser Ergänzungsmethode sind dieselben wie bei der Zugabe von Metallsalzen. Hier entfallen jedoch deren Nachteile, das heißt der Aufwand für die Metallsalze und die Entsorgung der Salzfracht.

#### Wäßriges, saures Kupferbad

Die Grundzusammensetzung des Kupferbades kann bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen wird eine wäßrige Lösung folgender Zusammensetzung benutzt:

|  |  |
|--|--|
| Kupfersulfat<br>( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )    | 20—250 g/Liter                         |
| vorzugsweise   | 80—140 g/Liter oder<br>180—220 g/Liter |
| Schwefelsäure  | 50—350 g/Liter                         |
| vorzugsweise   | 180—280 g/Liter oder<br>50—90 g/Liter  |
| Eisen(II)sulfat<br>( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) | 0,1—50 g/Liter                         |
| vorzugsweise   | 5—15 g/Liter                           |
| Chloridionen   | 0,01—0,18 g/Liter,                     |
| vorzugsweise   | 0,03—0,10 g/Liter                      |

Anstelle von Kupfersulfat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Auch die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure, Methansulfonsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Die Chloridionen werden als Alkalichlorid, z. B. Natriumchlorid, oder in Form von Salzsäure p.A. zugesetzt. Die Zugabe von Natriumchlorid kann ganz oder teilweise entfallen, wenn in den Zusätzen bereits Halogenionen enthalten sind.

Aus dem Eisen(II)sulfat-Heptahydrat bildet sich das wirksame  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxsystem. Es ist hervorragend geeignet für wäßrige, saure Kupferbäder. Es können auch andere wasserlösliche Eisensalze, insbesondere Eisen(III)sulfat-Nanohydrat, verwendet werden, sofern sie keine harten Komplexbildner enthalten, die in der Spülwasserentsorgung problematisch sind (z. B. Eisenammonium-allan).

Ebenfalls geeignet sind Redoxsysteme weiterer Elemente wie Titan, Cer, Vanadin, Mangan und Chrom. Sie werden dem Kupferelektrolyten in Form, z. B. von Titanylschwefelsäure, Cer(IV)sulfat, Natriummetavanadat, Mangansulfat oder Natriumchromat zugesetzt. Vorteile gegenüber Eisensalzen konnten bisher nicht festgestellt werden. Kombinierte Redoxsysteme sind bei speziellen Anwendungen einsetzbar.

Außerdem können im Bad übliche Glanzbildner, Einbrenner oder Netzmittel enthalten sein. Um glänzende Kupferniederschläge mit vorbestimmten physikalischen Eigenschaften zu erhalten, werden zumindest eine wasserlösliche Schwefelverbindung und eine sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindung zugesetzt. Zusätze, wie stickstoffhaltige Schwefelverbindungen, polymere Stickstoffverbindungen und/oder polymere Phenazoniumverbindungen sind ebenfalls verwendbar.

Diese Einzelkomponenten sind innerhalb folgender Grenzkonzentrationen im anwendungsfertigen Bad enthalten:

|  |                    |
|--|--------------------|
| übliche sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen | 0,005—20 g/Liter   |
| vorzugsweise   | 0,01—5 g/Liter     |
| übliche wasserlösliche organische Schwefelverbindungen | 0,0005—0,4 g/Liter |
| vorzugsweise   | 0,001—0,15 g/Liter |

In Tabelle 1 sind einige anwendbare sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen aufgeführt:

Tabelle 1

| Sauerstoffhaltiges hochmolekulare Verbindung   |
|--|
| Carboxymethylcellulose                         |
| Nonylphenol-polyglycoläther                    |
| Octandiol-bis-(polyalkylenglycoläther)         |
| Octanolpolyalkylenglycoläther                  |
| Ölsäure-polyglycolester                        |
| Polyäthylen-propylenglycol + Polyäthylenglycol |
| Polyäthylenglycol-dimethyläther                |
| Polyoxypropylenglycol                          |
| Polypropylenglycol                             |
| Polyvinylalkohol                               |
| Stearinsäurepolyglycolester                    |
| Stearylalkohol-polyglycoläther                 |
| $\beta$ -Naphthol-polyglycoläther              |

In der Tabelle 2 sind einige Schwefelverbindungen aufgeführt. Zur Wasserlöslichkeit sind entsprechende funktionale Gruppen eingearbeitet.

Tabelle 2

## Schwefelverbindungen

3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, Natrium-  
salz  
3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz  
Äthylendithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz  
Bis-(p-sulfophenyl)-disulfid, Dinatriumsalz  
Bis-(w-sulfobutyl)-disulfid, Dinatriumsalz  
Bis-(w-sulfohydroxypropyl)-disulfid, Dinatriumsalz  
Bis-(w-sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz  
Bis-(w-sulfopropyl)-sulfid, Dinatriumsalz  
Methyl-(w-sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz  
Methyl-(w-sulfopropyl)-trisulfid, Dinatriumsalz  
O-Äthyl-dithiokohlensäure-S-(w-sulfopropyl)-ester,  
Kaliumsalz  
Thioglycolsäure  
Thiophosphorsäure-O-äthyl-bis-(w-sulfopropyl)-ester,  
Dinatriumsalz  
Thiophosphorsäure-tris-(w-sulfopropyl)-ester, Trina-  
triumsals

Thioharnstoffderivate und/oder polymere Phenazo-  
niumverbindungen und/oder polymere Stickstoffver-  
bindungen werden in folgenden Konzentrationen einge-  
setzt:

0,0001—0,50 g/Liter  
vorzugsweise 0,0005—0,04 g/Liter

Zur Herstellung des Bades werden die Einzelkompo-  
nenten der Grundzusammensetzung hinzugefügt. Die  
Arbeitsbedingungen des Bades sind wie folgt:

pH-Wert: < 1  
Temperatur: 15°C—50°C,  
vorzugsweise 25°C—40°C  
kathodische Stromdichte: 0,5—12 A/dm<sup>2</sup>,  
vorzugsweise 3—7 A/dm<sup>2</sup>

Die Elektrolytbewegung erfolgt durch Einblasen von  
Luft. Ein zusätzliches Anströmen der Anoden und/oder  
der Kathode mit Luft erhöht die Konvektion im Bereich  
der jeweiligen Oberflächen. Es maximiert den Stoff-  
transport in Elektrodennähe. Dies ermöglicht größere  
Stromdichten. Mit dieser Technik werden zugleich ag-  
gressive Oxidationsmittel, wie z. B. Sauerstoff und Chlor  
von den Anoden abgeführt. Auch die Bewegung von  
Anoden und Kathoden bewirkt eine Verbesserung des  
Stofftransportes an den jeweiligen Oberflächen. Durch  
die erhöhte Konvektion und Elektrodenbewegung wird  
eine konstante diffusionskontrollierte Abscheidung er-  
zielt. Die Bewegungen können horizontal, vertikal und/  
oder durch Vibration erfolgen. Eine Kombination mit  
der Luftanströmung ist besonders wirksam.

Als Anode wird inertes Material verwendet. Geeignet  
sind Anodenwerkstoffe, die gegenüber dem Elektroly-  
ten und dem verwendeten Redoxsystem chemisch und  
elektrochemisch stabil sind, wie zum Beispiel Titan oder  
Tantal als Grundwerkstoff, beschichtet mit Platin, Iridi-  
um, Ruthenium oder deren Oxide oder Mischoxide. Eine

große Standzeit kann z. B. bei Titananoden mit einer  
Iridiumoxydoberfläche, die mit kugelförmigen Körpern  
bestrahlt und porenfrei verdichtet wurde, erreicht wer-  
den. Die anodische Stromdichte bestimmt die Menge  
der entstehenden aggressiven Reaktionsprodukte. Un-  
terhalb von 2 Ampere pro dm<sup>2</sup> ist ihre Bildungsrate sehr  
klein. Zur Erzielung von großen wirksamen Anoden-  
oberflächen bei räumlicher Begrenzung werden perfori-  
erte Anoden, Netze oder Streckmetall mit entspre-  
chender Beschichtung verwendet. Dies hat den Vorteil  
einer großen Oberfläche bei gleichzeitig intensiver  
Durchströmung mit Elektrolyt, der eventuell entstehen-  
de aggressive Reaktionsprodukte abführt. Netze oder  
Streckmetall lassen sich zusätzlich in mehreren Lagen  
verwenden. Es erhöht entsprechend die Oberfläche, was  
einer Verringerung der anodischen Stromdichte bei ge-  
gebenem Galvanisierstrom gleichkommt.

Die Ergänzung des Kupfergehaltes erfolgt erfin-  
dungsgemäß in einem separaten Behältnis — Kupfer-  
Ionen-Generator genannt —, der von dem gleichen  
Elektrolyten durchflossen wird. Hier wird metallisches  
Kupfer in Form von z. B. Stücken, Kugeln oder Pellets  
eingesetzt, wobei ein Phosphorgehalt im Kupfer nicht  
notwendig ist, aber auch nicht stört. Bei Galvanoanla-  
gen, die mit löslichen Anoden arbeiten, ist die Zusam-  
mensetzung des Anodenmaterials von großer Bedeu-  
tung. So müssen Kupferanoden ca. 0,05% Phosphor en-  
thalten. Derartige Werkstoffe sind teuer, und die Zusätze  
verursachen Rückstände in der elektrolytischen Zelle,  
die auszufiltern sind. Demgegenüber verwendet das er-  
findungsgemäße Verfahren Kupfer ohne Zusätze, in der  
Regel Elektrolytkupfer einschließlich Kupferschrott.  
Ein Anwendungsfall ist das Verarbeiten von kupferbe-  
schichteten Leiterplattenabfällen, wie sie bei der Leiter-  
plattenproduktion in großen Mengen anfallen. Diese  
Abfälle, bestehend aus dem Basismaterial und den auf-  
gebrachten Kupferschichten, sind wegen dieses Ver-  
bundes nur mit hohen Kosten zu entsorgen. Nach dem  
nutzbringenden Auflösen des Kupfers dieser Abfälle in  
einem hierfür geeigneten Kupfer-Ionen-Generator ist  
ein sortenreines Entsorgen des Basismaterials möglich.  
In ähnlicher Weise können auch Ausschußleiterplatten  
entsorgt werden.

In die Elektrolytkreisläufe können Filter zur Abtren-  
nung mechanischer und/oder chemischer Rückstände  
eingefügt werden. Der Bedarf ist im Vergleich zu elek-  
trolytischen Zellen mit löslichen Anoden geringer, weil  
der phosphorbedingte Anodenschlamm nicht anfällt.

Zur Erläuterung der Erfindung und weiterer Ausge-  
staltungen dienen die Fig. 1 bis 6.

Im einzelnen werden dargestellt in

Fig. 1 Prinzip einer erfindungsgemäßen Galvanoanla-  
ge,

Fig. 2 Prinzip einer weiteren erfindungsgemäßen  
Galvanoanlage ohne und mit Diaphragma,

Fig. 3 Prinzip einer Galvanoanlage mit serieller Füh-  
rung des Elektrolyten durch den Kathoden- und Ano-  
denraum,

Fig. 4 Prinzip einer erfindungsgemäßen Galvanoanla-  
ge mit horizontalem Transport des Behandlungsgutes,

Fig. 5 Kupferionengenerator mit einer vertikal arbei-  
tenden elektrolytischen Zelle und einem Elektrolytbe-  
hälter,

Fig. 6 Kupferionengenerator mit einer im Quer-  
schnitt dargestellten horizontal arbeitenden elektrolyti-  
schen Zelle und einem Elektrolytbehälter,

Fig. 7 Prinzip einer elektrolytischen Zelle mit unlösli-  
chen Anoden und mit einem Kupfer-Ionen-Generator

nach dem Stand der Technik wie vorstehend erläutert.

Fig. 1 zeigt die prinzipiellen Vorgänge des erfindungsgemäßen galvanischen Verfahrens. Die elektrolytische Zelle 1 befindet sich in dem Behälter 3. Der Kupfer-Ionen-Generator 2 ist in bezug zum Behälter 3 so konstruiert, daß sich kurze Elektrolytkreislaufwege ergeben. Aus diesem Grunde ist hier der Generator zweiteilig ausgewiesen und jeweils in der Nähe der unlöslichen Anoden 5 angeordnet. Diese Zweiteilung ist jedoch nicht zwingend. So kann er zum Beispiel auch als einteilige Einheit seitlich oder unterhalb des Badbehälters 3 angeordnet sein. Die Beladung des zu lösenden Kupfers 8 erfolgt in loser Schüttung, um den Elektrolytkreislauf durch den Kupfer-Ionen-Generator zu ermöglichen. In diesem darf eine Mindestbeladung nicht unterschritten werden. Die Pumpe 11 fördert den Elektrolyten im Kreislauf durch die Galvanoanlage. Wesentlich ist, daß das Behandlungsgut 6, wie mit den Pfeilen 14 angedeutet, mit angereichertem Elektrolyt durch Düsenstöcke, die nicht dargestellt sind, angeströmt wird. Damit wird erreicht, daß die Kupferschichten auf dem Behandlungsgut 6 mit der erforderlichen Qualität und Rate abgeschieden werden. Ferner entsteht innerhalb der elektrolytischen Zelle ein Elektrolytstrom vom Kathodenraum 15 in Richtung Anodenraum 16. Daran anschließend durch den Ablauf 4 in den Kupfer-Ionen-Generator 2. Dadurch wird erreicht, daß der Transport von anodisch gebildeten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in den Kathodenraum minimiert wird. Dies vermindert die Zersetzung der Prozeßorganik in der elektrolytischen Zelle bei gleichzeitiger Erhöhung der kathodischen Stromausbeute.

Entlang des Transportweges von den Anoden 5 in den Kupfer-Ionen-Generator 2 wird die Prozeßorganik über eine chemische Abbaureaktion unter Beteiligung von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen abgereichert. Deshalb wird außerhalb der elektrolytischen Zelle 1 eine möglichst schnelle Verbindung zum Kupfer-Ionen-Generator 2 angestrebt. Eine Mindestbeladung des Generators mit Kupfer 8 gewährleistet, daß die Lebensdauer der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen nicht über ihn hinausreicht. Dies bedeutet, daß die angebotene Kupferoberfläche eine vollständige Reduktion der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen bei gleichzeitiger außenstromloser Lösung von Kupfer bewirkt. Die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen führen nicht zur oxidativen Zersetzung der Prozeßorganik.

Infolge der gezielten Anströmung der Kathodenoberflächen unterliegen die Anoden einem deutlich geringeren Elektrolytaustausch. Dadurch werden die an ihnen entstehenden aggressiven Gase entsprechend langsamer abgeführt. Dies hat eine Zunahme der Korrosion der Anoden zur Folge, die jedoch durch die beschriebenen erfindungsgemäßen Maßnahmen begrenzt wird, und zwar durch

- niedrige anodische Stromdichte,
- inerten Anodengrundwerkstoff,
- inerte Anodenbeschichtung,
- Anodenoberflächenverdichtung,
- flüssigkeitsdurchlässige Anodengeometrie.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen wird erreicht, daß die Prozeßorganik zur Erzeugung von Metallschichten mit vorbestimmten Eigenschaften in Galvanoanlagen verwendet werden können, die sowohl mit löslichen als auch mit unlöslichen Anoden betrieben werden. Spezielle Additivgemische sind nicht erforderlich. Ferner wird eine hohe kathodische Stromausbeute und eine lange Standzeit der unlöslichen Anoden er-

reicht.

Fig. 2 zeigt im Prinzip eine weitere erfindungsgemäße Galvanoanlage. Sie unterscheidet sich von der Anlage nach Fig. 1 durch eine abgeänderte Elektrolytführung innerhalb der elektrolytischen Zelle 1, die aus einem Kathodenraum 15 und den Anodenräumen 16 besteht. Diese Räume sind in der zeichnerischen Darstellung durch die gestrichelten Linien 17 getrennt. Der Elektrolyt, der im Kupfer-Ionen-Generator 2 mit Kupferionen bei Reduzierung von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  angereichert wurde, strömt in jeden Raum getrennt ein und gelangt durch Düsenstöcke entsprechend der Pfeile 12 und 14 an die Anoden 5 und an die Kathode K, d. h. an das Behandlungsgut 6. Eine Durchmischung des Elektrolyten aus dem Anodenraum 16 mit dem Elektrolyten des Kathodenraumes 15 findet in der elektrolytischen Zelle 1 nur geringfügig statt, nicht zuletzt deshalb, weil die Anoden A eigene Abläufe 4 haben und getrennt davon die Kathode K einen Ablauf 18 hat. In dieser Anordnung wird die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionenkonzentration im Kathodenraum 15 klein gehalten. Die Abläufe 4 sind auf kürzestem Wege mit dem Kupfer-Ionen-Generator 2 verbunden. Die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen im Elektrolyten aus dem Ablauf 18 greifen die Prozeßorganik nicht an, d. h. die Transportwege zwischen Kupfer-Ionen-Generator 2 und elektrolytischer Zelle 1 können lang sein.

Zur Vermeidung einer geringfügigen Elektrolytdurchmischung können die Räume 15 und 16 entlang der Linien 17 durch je ein Diaphragma getrennt werden. Sie wirken als ausreichend ionendurchlässige Trennwände, die ihrerseits vom Elektrolyten chemisch nicht verändert werden. Sie sind jedoch nur in einem sehr geringen Maße oder überhaupt nicht für den Elektrolyten durchlässig, das heißt sie ermöglichen gegebenenfalls nur den langsamen Ausgleich des hydrostatischen Druckes der beiden Räume 15 und 16. Geeignet sind z. B. Polypropylengewebe oder Membranen mit einer Durchlässigkeit für die Metallionen und ihrer entsprechenden Gegenionen, wie z. B. Nafion der Firma Dupont. Die Diaphragmatrennung stellt sicher, daß keine Elektrolytströme zum Beispiel durch Verwirbelung von den Anoden A an die Kathode K gelangen können. Dies führt gleichermaßen zu einer Absenkung der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionenkonzentration in der elektrolytischen Zelle. Der Abbau der Prozeßorganik wird dadurch weiter verringert.

Zu erkennen ist, daß die anhand der Fig. 7 erklärte unerwünschte Nebenreaktion ( $\text{Fe}^{3+} + 1e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) an der Kathode K nicht auftritt, weil eine Durchmischung des Bades mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ausgeschlossen ist. Die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen werden dem Kupfer-Ionen-Generator wieder zugeführt. Im praktischen Betrieb wird ein Gleichgewichtszustand zwischen Kupferlösung und Kupferabscheidung eingestellt.

In Fig. 3 ist eine weitere erfindungsgemäße elektrolytische Zelle mit einem zweiteilig aufgestellten Kupfer-Ionen-Generator im Prinzip dargestellt. Der Elektrolyt wird seriell durch den Kathodenraum 15 und den Anodenraum 16 der elektrolytischen Zelle 1 geleitet. Der mit Kupferionen angereicherte Elektrolyt wird nur dem Kathodenraum 15 zugeführt. Kupferionen werden durch den Elektrolysestrom elektrochemisch umgesetzt und abgeschieden. Die ebenfalls zugeführten  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen gelangen aus dem Kathodenraum 15 mit dem Elektrolyten über eine zweite Pumpe 19 in den Anodenraum 16. Vorteilhaft ist eine hydrodynamische Konstanz und die sich daraus ergebenden konstanten Transportbedingungen für die elektrochemisch aktiven Elektrolytzusätze. Des weiteren erlaubt diese serielle Elektrolytführung

die Aufteilung des aus dem Kathodenbereich abgezogenen Elektrolyten. Zur Regelung der Kupferionenkonzentration in der elektrolytischen Zelle 1 wird ein Teil über die in Fig. 3 gestrichelt dargestellten Leitungen 43 direkt in den Kupfer-Ionen-Generator 2 geleitet. Diese Teilmenge enthält nahezu keine kupferlösenden Ionen. Sie beteiligt sich somit auch nicht an der Lösung des Kupfers. Durch Steuerung und/oder Regelung der Teilmengen mittels nicht dargestellter Dreiwegeventile läßt sich somit die Kupferionenkonzentration in der elektrolytischen Zelle führen.

Im Verfahren nach Fig. 2 werden diese Vorteile nicht genutzt, obwohl getrennte Abläufe 4 und 18 vorhanden sind. Die Elektrolyten beider Räume werden zusammengeführt und als gemeinsamer Elektrolytstrom in die Kupfer-Ionen-Generatoren 2 geleitet. Die Ausgänge dieser Generatoren werden wieder den Anodenräumen 16 und dem Kathodenraum 15 getrennt zugeführt. Das Verfahren ist dann vorteilhaft, wenn der Elektrolyt des Anodenraumes und der Elektrolyt des Kathodenraumes erfindungsgemäß in der elektrolytischen Zelle 1 nicht durchmischt werden können, die sich daran anschließenden Abläufe, d. h. die Abläufe 4 und 18 jedoch eine vollständige Trennung nicht mehr gewährleisten.

In den Fig. 1 bis 3 sind beispielhaft die Einleitungen des angereicherten Elektrolyten in den Behälter 3 von unten und in den Kupfer-Ionen-Generator 2 von oben dargestellt. Entsprechend sind die Ausleitungen durch Abläufe aus dem Behälter 3 oben und aus dem Kupfer-Ionen-Generator 2 unten dargestellt. Elektrolytkreisläufe in anderen Richtungen sind erfindungsgemäß ebenfalls anwendbar, wie zum Beispiel die Einleitung des Elektrolyten in den Kupfer-Ionen-Generator 2 von unten.

Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung, insbesondere zum elektrolytischen Metallisieren von plattenförmigem Behandlungsgut im horizontalen Durchlauf durch die Galvanoanlage ist in Fig. 4 dargestellt. Die ausschnittsweise in der Seitenansicht dargestellte Galvanoanlage besteht aus dem elektrolytischen Teil 20 und dem Kupfer-Ionen-Generator 21 mit Kupferbefüllung. Der elektrolytische Teil 20 besteht aus vielen elektrolytischen Einzelzellen. Von ihnen sind in der Fig. 4 vier mit den Bezugsziffern 22, 40, 41, 42 dargestellt, und zwar jeweils mit einer unlöslichen Anode 23 für die Oberseite und für die Unterseite des Behandlungsgutes 24. Das Behandlungsgut ist kathodisch geschaltet und mit einem nicht dargestellten Gleichrichter elektrisch leitend verbunden. Das Behandlungsgut wird in Pfeilrichtung 25 von Rollen oder Scheiben 26 geführt durch die Galvanoanlage transportiert. Die Rollen 26 befinden sich gleichmäßig verteilt entlang der gesamten Galvanoanlage. Sie sind hier aus Zeichnungsgründen nur am Anfang und am Ende des Transportweges dargestellt. In den elektrolytischen Zellen befinden sich ebenfalls gleichmäßig verteilt Schwalldüsen oder Flutrohre 27, 39. Sie entsprechen den vorstehend genannten Düsenstößen.

Den Flutrohren 27, 39 wird über die Rohrleitungen 28 Elektrolyt zugeführt. Er wird aus dem Kupfer-Ionen-Generator 21 von Pumpen 29 gefördert. Durch die Austrittsöffnungen der Flutrohre strömt der Elektrolyt an die Oberflächen des Behandlungsgutes 24. Dabei reduziert  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^0$  und die gleichfalls anwesenden  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen werden mit dem abströmenden Elektrolyten in Richtung Anoden 23 gefördert. Zur Vermeidung einer Gegenströmung von den Anoden in Richtung Kathode sind in Fig. 4 mehrere Maßnahmen eingetragen.

Der angereicherte Elektrolyt wird zur Anströmung der Kathode verwendet. Vom plattenförmigen Behandlungsgut 24 wird der Elektrolytstrom so umgelenkt, daß er sich wie mit den Pfeilen 30 angedeutet in Richtung der Anoden fortbewegt. Von dort gelangt er über Saugrohre 31 und Rohrleitungen 32 wieder in den Kupfer-Ionen-Generator 21. Die Anoden 23 sind perforiert, d. h. mit Öffnungen versehen. Sie bestehen z. B. aus Streckmetall. Durchlässe 33 unterstützen den Durchströmungsvorgang. Zur Vermeidung von Wirbelbildungen können an den Saugrohren 31 Leitwände 34 in Richtung des Behandlungsgutes angebracht werden. Der verbleibende Spalt 35 kann im Millimeterbereich liegen. Dies bildet strömungstechnisch gesehen nahezu abgeschlossene elektrolytische Zellen mit günstigen Strömungsbedingungen. Auch die Flutrohre 27 können mit Leitwänden 36 versehen werden, um mögliche Verwirbelungen weiter zu unterbinden. In den elektrolytischen Zellen der Fig. 4 sind beispielhaft verschiedene Flutrohre in unterschiedlicher Anzahl dargestellt. Der Elektrolytkreislauf wird so geführt, daß sich im elektrolytischen Teil der Anlage das Elektrolytniveau 37 einstellt. In der rechts dargestellten elektrolytischen Zelle 42 sind Trennwände 38 zwischen den Anoden 23 und dem Behandlungsgut 24 eingezeichnet. Diese Anordnung ermöglicht einen Ionenaustausch zwischen den Kammern, die durch die Trennwände 38 gebildet werden, und minimiert damit den Elektrolytaustausch auf direktem Wege. Der Kathodenraum leert sich hier stirnseitig. Der Anodenraum wird durch weitere Flutrohre 39 mit Elektrolyt gefüllt. Für eine derartige Zelle eignet sich wieder die serielle Strömungsführung, so wie sie anhand der Fig. 3 beschrieben wurde.

Die Ableitung des Elektrolyten aus dem Anodenraum über die Saugrohre 31 in den Kupfer-Ionen-Generator 21 erfolgt auf kürzestem Transportwege, um die Lebensdauer der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen klein zu halten. Deshalb ist auch hier der elektrolytische Teil 20 in bezug zum Kupfer-Ionen-Generator 21 so konstruiert, daß sich eine räumliche Nähe mit kurzen Verbindungswegen und niedrigen Transportzeiten ergeben. Das Konstruktionsprinzip kann vorteilhaft auch so gewählt werden, daß die Teile 20 und 21 ein Gesamtsystem bilden. Mehrere Flutrohre 27 werden von jeweils einer Pumpe 29 gespeist, und zwar so, wie es in Fig. 4 dargestellt ist. Es kann aber auch eine einzige Pumpe verwendet werden. Dies führt zu längeren Verbindungswegen zwischen den Flutrohren 27, 39 und dem Kupfer-Ionen-Generator 21. Der Elektrolyt in diesem Verbindungsweg enthält praktisch keine kupferlösenden Ionen. Somit ist der Schutz der Prozeßorganik auch in diesem Bereich gewährleistet.

Die Fig. 4 zeigt die Galvanoanlage in der Seitenansicht. Die dargestellten Teile wie Anoden und Rohre verlaufen langgestreckt in die Tiefe der Zeichnung, also quer zur Transportrichtung über das Behandlungsgut. Die im elektrischen Feld zwischen Anode und Kathode befindlichen Teile wie z. B. die Flutrohre 27 bestehen aus elektrisch nichtleitendem Kunststoff. Ihre elektrische Abblendwirkung ist hier nicht störend, weil sich das Behandlungsgut langsam durch die Anlage bewegt und somit kontinuierlich den unterschiedlichen elektrischen Feldern ausgesetzt wird.

Die Fig. 5 zeigt eine Anordnung mit zwei Kupfer-Ionen-Generatoren 44, mit einer elektrolytischen Zelle 1 und mit zwei weiteren Elektrolytbehältern 45. Die vertikal arbeitende elektrolytische Zelle 1 ist in diesem Beispiel zum Galvanisieren der Vorder- und Rückseite des



Behandlungsgutes 6 symmetrisch aufgebaut. Die d p pelt dargestellten Kupfer-Ionen-Generatoren 44 und die Elektrolytbehälter 45 können jeweils auch einzeln realisiert werden und funktio- nellen b ideo Seiten des Behandlungsgutes 6 zugeordnet sein.

Der Kupfer-Ionen-Generator 44 besteht aus einem vorzugsweise runden Rohrkörper 46 mit einer oberen Öffnung 47. Alle hierfür verwendeten Werkstoffe sind beständig gegenüber dem Elektrolyten und den Elektrolytzusätzen. Durch den Boden 48 des Kupfer-Ionen-Generators 44 ragt mindestens ein Rohrstutzen 49 in das Innere des Kupfer-Ionen-Generators hinein. Dieser Rohrstutzen hat seitliche Öffnungen 50. Sie bilden ein Sieb, das einerseits ein Eindringen von metallischem Kupfer in das Rohrleitungssystem verhindert und andererseits den Elektrolytdurchtritt in den Kupfer-Ionen-Generator gestattet. Ein kleines überstehendes Dach verschließt den Rohrstutzen nach oben. Das Dach hält zugleich die seitlichen Öffnungen 50 frei von feinem Kupfergranulat, das sich in diesem Bereich des Kupfer-Ionen-Generators befindet. Unterhalb des Bodens befindet sich eine Misch- und Auffangkammer 51. In ihr werden Kupferpartikel und Verunreinigungen, die das Sieb passieren konnten, aufgefangen. Nach Öffnen der Grundplatte 52 ist die Kammer für Reinigungszwecke zugänglich. Im Betriebsfalle strömt der aus dem Anodenraum 16 abgepumpte Elektrolyt, der mit kupferlösenden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen angereichert ist, ein. Zusätzlich kann auch Luft über Leitungen 56 eingeblasen werden. In diesem Falle dient die Kammer 51 zugleich als Mischkammer. Durch die Löcher 50 des Rohrstutzens 49 gelangt der Elektrolyt und gegebenenfalls die Luft in das Innere des Kupfer-Ionen-Generators 44. Im unteren Bereich desselben befindet sich überwiegend kleines Kupfergranulat, das durch Auflösung des metallischen Kupfers entstanden ist. Es hat eine sehr große Oberfläche, die sich dem eingeströmten und mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen angereichertem Elektrolyten sofort zur Kupferlösung anbietet. Die für die Prozeßorganik aggressiven  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen werden damit schnellstens zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen reduziert bei gleichzeitiger Lösung von Kupfer. Im Inneren des Kupfer-Ionen-Generators 44 nimmt die Menge der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen nach oben hin schnell ab. Dies bewirkt, daß das als Granulat 53 oder Abschnitte 53 eingebrachte Elektrolytkupfer nach oben hin immer weniger gelöst wird. Das Granulat bleibt im oberen Bereich des Kupfer-Ionen-Generators in den Abmessungen groß. Damit bleibt auch die Durchlässigkeit für den Elektrolyten erhalten. Durch den Überlauf 54 läuft der Elektrolyt drucklos aus dem Kupfer-Ionen-Generator 44 in den Elektrolytbehälter 45. Im Inneren knickt der Überlauf 54 nach unten derart ab, daß von oben nachrutschendes Kupfergranulat 53 nicht zur Verstopfung desselben führen kann. Infolge der aufeinander abgestimmten, genügend großen Verweilzeit des in den Kupfer-Ionen-Generator eingeströmten Elektrolyten und der zugleich genügend großen, zur Lösung angebotenen Kupferoberfläche enthält der Elektrolyt, der über den Überlauf 54 in den Elektrolytbehälter 45 fließt, praktisch keine  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. Diese Überdimensionierung des Kupfer-Ionen-Generators stellt also sicher, daß der Angriff der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf die Prozeßorganik des Elektrolyten schon im mittleren Bereich des Kupfer-Ionen-Generators beendet ist.

Die Befüllung und Nachfüllung des Kupfer-Ionen-Generators mit metallischem Kupfer 53 erfolgt von oben durch die zum Beispiel trichterförmige Öffnung 47. Sie kann mit einem Deckel verschlossen werden. Der elektrolytfreie Bereich oberhalb des Überlaufes 54 dient

zur Bevorratung von metallischem Kupfer, das in dem Kupfer-Ionen-Generator gelöst werden soll. Das Befüllen und Nachfüllen kann manuell geschehen. Die Anordnung ist infolge der Drucklosigkeit an der Einfüllöffnung 47 und der senkrechten oder schrägen Aufstellung hervorragend geeignet zur Automatisierung des Befüllungsvorganges. Dies kann kontinuierlich oder diskontinuierlich geschehen. Aus der Fördertechnik bekannte, nicht dargestellte Transportbänder oder Schwingförderer transportieren das metallische Kupfer in die Öffnungen 47 der Kupfer-Ionen-Generatoren 44.

Vorteilhaft bei der Erfindung ist, daß Elektrolytkupfer in vielfältiger geometrischer Form im Kupfer-Ionen-Generator aufgelöst werden kann. Unterschiedliche Formen haben aber unterschiedliches Schüttverhalten. Zur Aufrechterhaltung der Elektrolytdurchlässigkeit durch den Kupfer-Ionen-Generator und zur Sicherstellung einer ausreichend großen und dem Elektrolyten zugänglichen Kupferoberfläche sind zusätzliche individuelle Maßnahmen möglich: Nach unten schräggestellte Platten 55 im Inneren des Kupfer-Ionen-Generators 44 verhindern im unteren Bereich eine zu hohe Verdichtung des Kupfers. Die Platten sind mit Durchbrüchen versehen. Die Abmessungen der Durchbrüche sind der Größe des eingefüllten metallischen Kupfers angepaßt. Sie werden von Platte zu Platte entsprechend der Kupferauflösung von oben nach unten kleiner gewählt. Desgleichen können die Abmessungen der Platten von oben nach unten zunehmen. Die Winkel der Schrägstellungen lassen sich ebenfalls den Gegebenheiten der in den Kupfer-Ionen-Generator eingefüllten Kupferstücke anpassen.

Die Schrägstellung des Kupfer-Ionen-Generators kann das gleiche bewirken. Durch die Lufteinblasung 56 in den unteren Bereich des Kupfer-Ionen-Generators oder in die Misch- und Auffangkammer 51 wird ein zusätzlicher kupferlösender Stoff, in diesem Falle Luft-sauerstoff, eingebracht. Darüber hinaus steigert die damit verbundene Verwirbelung des Kupfergranulates im Kupfer-Ionen-Generator die Reduktion der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen und die Kupferlösung. Gleichzeitig wird die Elektrolytdurchlässigkeit durch das Kupfer erhöht. Bei sich gegenseitig verhakenden Kupferfüllungen kann es zweckmäßig sein, den Kupfer-Ionen-Generator zeitweilig oder permanent zu rütteln. Die Rüttelbewegung kann vorteilhaft von einem Schwingförderer, der zugleich die automatische Befüllung besorgt, abgeleitet werden. Alle vorstehend beschriebenen Maßnahmen für einen störungsfreien Dauerbetrieb des Kupfer-Ionen-Generators sind auch untereinander kombinierbar.

Die in den Fig. 5 und 6 dargestellten Elektrolytbehälter 45, 67 dienen zur Verringerung der Abhängigkeit des Elektrolytstromes an das Behandlungsgut 6, 69 vom Elektrolytstrom durch den Kupfer-Ionen-Generator 44, 66. Dies hat den Vorteil, daß in beiden Elektrolytkreisläufen die Elektrolytmenge und die Elektrolytgeschwindigkeit individuell einstellbar sind. Die Vorgänge werden nachfolgend anhand der Fig. 5 beschrieben.

Aus dem Elektrolytbehälter 45 fördert die Pumpe 57 den Elektrolyten in die elektrolytische Zelle 1. Durch dort angeordnete Flutrohre 58 strömt er an das Behandlungsgut 6 und aus den Flutrohren 59 an die flüssigkeitsdurchlässigen unlöslichen Anoden 5. Die Aufteilung des Elektrolytstromes auf die Flutrohre 58 und 59 erfolgt durch nicht dargestellte einstellbare Ventile. Aus dem Kathodenraum 15 fließt der Elektrolyt über den Ablauf 18 durch Rohrleitungen 60 und den Auslauf 61 wieder in den Elektrolytbehälter 45 zurück. Nahe hinter den An-



oden 5 befinden sich Saugrohre 62, durch die mittels der Pumpe 63 der mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen angereicherte Elektrolyt abgesaugt und mit hoher Geschwindigkeit in den Kupfer-Ionen-Generator 44 gefördert wird. Von dort gelangt der dann mit  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen angereichert Elektrolyt wieder in den Elektrolytbehälter 45 zurück.

Die Aufteilung der Elektrolytströme auf die Flutrohre 58 und 59 wird so eingestellt, daß sich ein Überschuß im Kathodenraum 15 ergibt, der sich zum Anodenraum 16 ausgleicht. Sind diese beiden Räume durch ein Diaphragma 17, wie in der Fig. 5 dargestellt, getrennt, so sorgt mindestens eine Diaphragmaöffnung 64 dafür, daß auch hier dieser Ausgleich der Elektrolyten in Pfeilrichtung stattfinden kann. Zur Vermeidung einer Durchmischung der elektrolytischen Zelle 1 mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ist demnach nur dafür zu sorgen, daß ein Elektrolytüberschuß im Kathodenraum 15 gegenüber dem Anodenraum 16 besteht. Dies wird mit einer entsprechenden Einstellung der Elektrolytteilströme durch das Flutrohr 58 und durch die Flutrohre 59 des Kreislaufes der Pumpe 57 sichergestellt. Darüber hinaus sind die Kreisläufe der Pumpen 57 und 63 voneinander unabhängig.

Im Kupfer-Ionen-Generator 44 sollen alle mit dem Elektrolytstrom eingeleiteten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen reduziert werden. Dies geschieht erfindungsgemäß praktisch vollständig. Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, daß eine sehr geringe, kaum meßbare Anzahl von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen den Kupfer-Ionen-Generator 44 durch den Überlauf 54 passiert und in den Elektrolytbehälter 45 gelangt. Deshalb wird auch in diesem Behälter dem Elektrolyten lösbares Elektrolytkupfer zugegeben. Dies geschieht durch Einlage von z. B. Kupferteilen 65. Hierbei kann es sich auch um Kupferschrott handeln. Er löst sich langfristig auf bei gleichzeitiger Reduktion von vagabundierenden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen.

Eine Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt die Anordnung der Fig. 6. Eine horizontale Leiterplattengalvanisieranlage ist im Querschnitt dargestellt. Sie besteht aus einem Kupfer-Ionen-Generator 66, einem Elektrolytbehälter 67 und der Galvanisierzelle 68. Die zu galvanisierende Leiterplatte 69 wird von Klammern 70 gegriffen und horizontal durch die Anlage transportiert. Die Kontaktierung der kathodischen Leiterplatte mit dem Minuspol eines nicht dargestellten Gleichrichters erfolgt ebenfalls über die Klammern 70. Sie könnte z. B. auch über Kontakträder erfolgen. Die Pumpe 71 fördert den Elektrolyten über Flutrohre 72, 73 an die Leiterplatten 69 und an die unlöslichen perforierten Anoden 74. Abläufe 75 leiten den Elektrolyten aus dem Kathodenraum in den Elektrolytbehälter 67 zurück. Aus dem Anodenraum fördert die Pumpe 86 den mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen angereicherten Elektrolyten durch Saugrohre 76 mit hoher Geschwindigkeit in den Kupfer-Ionen-Generator 66. Ein Ablauf 77, der zur Niveauregulierung als Überlauf ausgebildet ist, sorgt dafür, daß überschüssiger Elektrolyt des oberen Anodenraumes auch in den Kreislauf zum Kupfer-Ionen-Generator 66 und nicht in den Elektrolytbehälter 67 gelangt. Der Kupfer-Ionen-Generator ist so aufgebaut, wie er anhand der Fig. 5 beschrieben wurde. Durch den Überlauf 78 gelangt der Elektrolyt wieder in den Elektrolytbehälter 67 zurück. In ihm befinden sich wieder Kupferteile 79, die eine Reduktion von in diesem Bereich möglicherweise vagabundierenden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen bewirken. In der Fig. 6 sind Diaphragmen 80 eingezeichnet. Sie trennen die Elektrolyten der Anoden- und Kathodenräume. Diaphragmaöffnungen 81 sorgen auch hier für einen Ausgleich der Elektrolytströme vom Ka-

thodenraum in den Anodenraum, wie er anhand der Fig. 5 beschrieben wurde. Diese Strömungsrichtungen werden auch eingestellt, wenn ohne Diaphragma galvanisiert wird.

Horizontal arbeitende Durchlaufanlagen, so wie sie die Fig. 4 und 6 zeigen, und vertikal arbeitende Galvanisieranlagen haben Abmessungen von mehreren Metern Länge der elektrolytischen Zellen 1, 20, 68. Deshalb werden in der Praxis vorzugsweise mehrere Kupfer-Ionen-Generatoren 66 entlang der Anlage angeordnet. Dies erlaubt ihre Aufstellung in räumlicher Nähe zur elektrolytischen Zelle oder ein teilweises oder vollständiges Ineinandersetzen von elektrolytischer Zelle, Elektrolytbehälter und Kupfer-Ionen-Generator.

Während des Durchlaufes einer Leiterplatte durch die Galvanisieranlage werden auch die Klammern 70 im Bereich ihrer Kontakte 82 galvanisiert. Diese Schicht muß vor der erneuten Verwendung der Klammern 70 entmetallisiert werden. Dies geschieht in bekannter Weise während des Rücklaufes der Klammern zum Anfang der Galvanisieranlage. Dabei durchlaufen die rücklaufenden Klammern 83 ein gesondertes Abteil 84, das in Verbindung steht mit dem Elektrolyten der elektrolytischen Zelle 68. Die Klammern 83 sind über Schleifkontakte mit dem Pluspol eines nicht dargestellten Entmetallisierungsgleichrichters verbunden. Der Minuspol dieses Gleichrichters ist mit einem Kathodenblech 85 verbunden. Während des elektrolytischen Entmetallisierungsvorganges verlieren Kupferablagerungen auf den Isolierschichten der Klammern 83 vor ihrer vollständigen Auflösung ihren Kontakt zum Anodenpotential. Die Folge ist, daß diese Bereiche mit störenden Kupferablagerungen versehen bleiben. Erfindungsgemäß werden deshalb die Entmetallisierungsparameter Strom und Zeit so eingestellt, daß zum Beispiel 70% der Entmetallisierungsstrecke zur Entfernung der galvanisierten Schicht benötigt werden. In der dann noch verbleibenden Strecke werden durch den Elektrolysestrom an den metallischen und kontaktierten Teilen der Klammern  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen erzeugt. Sie befinden sich genau dort, wo möglicherweise noch kontaktlose Kupferablagerungen vorhanden sind. Sie lösen dieses Kupfer außenstromlos auf. Ein spürbarer Anstieg von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in der elektrolytischen Zelle tritt dadurch nicht ein, weil im Vergleich zur Galvanisierung des Behandlungsgutes nur sehr geringe Ströme und Flächen beteiligt sind.

Zur Aufrechterhaltung der Funktionsfähigkeit ist der Kupfergehalt im Prozeßelektrolyten in bestimmten Grenzen zu halten. Dies setzt voraus, daß sich die Verbrauchsrate und die Rate der Nachführung von Kupferionen entsprechen. Zur Kontrolle des Kupfergehaltes kann das Absorptionsvermögen bei der Wellenlänge von ca. 700 nm herangezogen werden. Auch die Verwendung einer ionensensitiven Elektrode hat sich bewährt. Die erhaltene Meßgröße dient als Istwert eines Reglers, dessen Stellgröße zur Aufrechterhaltung der Kupferionenkonzentration in den jeweiligen beschriebenen Ausgestaltungen der Erfindung herangezogen wird.

Zur konzentrationsmäßigen Verfolgung des Redoxsystems kann eine Potentialmessung durchgeführt werden. Hierzu wird eine Meßzelle verwendet, die aus einer Pt-Elektrode und einer Referenzelektrode aufgebaut ist. Durch eine entsprechende Kalibrierung zwischen der Potentiallage und dem Konzentrationsverhältnis von  $x^{n+}/x^{(n+1)+}$  für eine gegebene Gesamtkonzentration der Spezies  $x$  kann das jeweilige Konzentrationsverhältnis ermittelt werden. Die Elektr. den kön-

nen im Anoden- und Kathodenraum sowie in Rohrleitungen der Galvananlage angeordnet sein.

Zur Kontrolle der Anodenprozesse, wie z. B. Oxidation des zur Kupfergeneration benötigten Redoxsystems sowie einer möglichen anodischen Zersetzung der Prozeßorganik kann eine weitere Meßeinrichtung vorgesehen werden, bei der das Anodenpotential gegenüber einer Referenzelektrode gemessen wird. Hierzu wird die Anode über ein Potentialmeßgerät mit der entsprechenden Referenzelektrode verbunden.

Die kontinuierliche oder diskontinuierliche meßtechnische Bestimmung weiterer galvanotechnischer Parameter ist zweckmäßig wie z. B. die Bestimmung des Gehaltes an Prozeßorganik mittels zyklischer Voltammetrie. So können nach längeren Betriebspausen temporäre Verschiebungen der Konzentrationen auftreten. Die Kenntnis der momentanen Größen kann genutzt werden, um Fehldosierungen zu vermeiden.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

#### Beispiel 1

In einer Elektrolysezelle nach dem Stand der Technik, die mit einem Kupfer-Ionen-Generator gemäß Fig. 7 verbunden ist, wurde ein Kupferbad mit folgender Zusammensetzung eingesetzt:

80 g/Liter Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )  
180 g/Liter Schwefelsäure konz.  
10 g/Liter Eisen(II)sulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )  
0,08 g/Liter Natriumchlorid

mit folgenden Glanzbildnern

1,5 g/Liter Polypropylenglycol,  
0,006 g/Liter 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz  
0,001 g/Liter N-Acetylthioharnstoff

Bei einer Elektrolyttemperatur von 30°C ergaben sich auf gekratztem Kupferlaminat bei einer Stromdichte von 4 A/dm<sup>2</sup> glänzende Abscheidungen. Die kathodische Stromausbeute betrug nur 68%. Der Verbrauch betrug ohne Verschleppung gemittelt über 100 Ah/Liter:

|   |           |
|---|-----------|
| Polypropylenglycol                          | 5 g/kAh   |
| 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz | 1,6 g/kAh |
| N-Acetylthioharnstoff                       | 0,2 g/kAh |

Die Bruchelongation betrug am Ende des Versuches 14%.

#### Beispiel 1A

Der Elektrolyt gemäß Beispiel 1 wurde gemäß Fig. 2 geführt. Es verbesserte sich die Stromausbeute auf 84%. Der Verbrauch wurde über weitere 100 Ah/Liter ermittelt zu:

|   |            |
|---|------------|
| Polypropylenglycol                          | 3,3 g/kAh  |
| 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz | 0,3 g/kAh  |
| N-Acetylthioharnstoff                       | 0,04 g/kAh |

Die Bruchelongation am Ende des Versuches verbesserte sich auf 17%.

#### Beispiel 1B

Der Elektrolyt aus Beispiel 1 wurde seriell durch den Kathoden- und Anodenraum gemäß Fig. 3 geführt. Erreicht wurde ein Stromausbeute von 92%. Der Verbrauch — wieder gemittelt über 100 Ah/Liter — betrug:

|   |            |
|---|------------|
| Polypropylenglycol                          | 2,0 g/kAh  |
| 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz | 0,2 g/kAh  |
| N-Acetylthioharnstoff                       | 0,02 g/kAh |

Die Bruchelongation zum Schluß verbesserte sich auf 20%. Die Leiterplatten überstanden einen zweimaligen Lötshocktest bei 288°C Löttemperatur ohne Risse. Die Abscheidung war gleichmäßig glänzend.

Ergebnis der Beispiele 1, 1A und 1B:

Es ist durch das erfindungsgemäße Verfahren mit unlöslichen Anoden gelungen, sowohl die kathodische Stromausbeute als auch die Bruchelongation zu verbessern und den Verbrauch an organischen Glanzbildnern zu verringern. Es resultiert eine einwandfreie Kupferabscheidung, die den anwendungstechnischen Prüfungen standhält.

#### Beispiel 2

In einer Horizontalanlage gemäß Fig. 4 wurden Leiterplatten in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung verkupfert:

80 g/Liter Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )  
200 g/Liter Schwefelsäure konz.  
10 g/Liter Eisen(III)sulfat ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ )  
0,06 g/Liter Natriumchlorid

Als Glanzbildner wurden  
1,0 g/Liter Polyäthylenglycol,  
0,01 g/Liter 3 (Benzthiazolyl-2-Thio)-propylsulfonsäure, Natriumsalz  
0,05 g/Liter Acetamid

zugegeben. Bei einer Elektrolyttemperatur von 34°C erhielt man auf gekratztem Kupferlaminat bei einer Stromdichte von 6 A/dm<sup>2</sup> glänzende Abscheidungen. Eine so galvanisierte Leiterplatte überdauerte einen fünfmaligen Lötshocktest. Die Stromausbeute betrug 91%. Der Elektrolyt konnte problemlos geführt werden.

Die Erfindung bezieht sich auf das Galvanisieren von Kupfer. Sinngemäß ist sie auch anwendbar für andere Metalle und die dafür geeigneten Redoxsysteme.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer mit vorbestimmten physikalischen Eigenschaften aus einem wäßrigen, sauren Elektrolyten unter Verwendung unlöslicher Anoden und einem außerhalb der Galvanisierzelle angeordneten Kupfer-Ionen-Generator zur Anreicherung des aus dem Elektrolyten abzuschcheidenden Kupfers, gekennzeichnet durch einen Elektrolyten mit vorwiegend organischen Additiven zur Erzielung der Kupfereigenschaften sowie mit inem lektroche-

misch reversibel arbeitenden Redoxsystem in einer Konzentration, die gerade zur Aufrechterhaltung des galvanotechnisch notwendigen Gesamtkupferionengehaltes in der Galvanisieranlage führt und mit einer Elektrolytführung innerhalb und außerhalb der Galvanisierzelle derart, daß die Lebensdauer der an den Anoden der elektrolytischen Zelle oxidativ gebildeten Ionen des Redoxsystemes in der gesamten Galvanoanlage zeitlich so eingeschränkt wird, daß eine Zerstörung der Additive durch diese Ionen vermieden oder drastisch verringert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Kupfer-Ionen-Generator, dessen Kupferfüllmenge eine wirksame Oberfläche hat, die so bemessen ist, daß praktisch alle ihm im Elektrolytkreislauf zugeführten kupferlösenden oxidierten Ionen des Redoxsystemes außenstromlos reduziert werden bei gleichzeitiger Auflösung des Kupfers.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch einen im Kupfer-Ionen-Generator mit Kupferionen angereicherten Elektrolyten, der in die elektrolytische Zelle eingeleitet und dort gezielt an das kathodische Behandlungsgut oder an das Behandlungsgut und an die Anoden angeströmt wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der im Kreislauf geführte Elektrolyt aus den Anodenräumen (16) der elektrolytischen Zelle durch Abläufe (4) und/oder Saugrohre (31, 62, 76) entnommen und auf schnellstem Wege dem Kupfer-Ionen-Generator (2, 44, 66) zugeleitet wird.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Kathodenraum (15) von den Anodenräumen (16) durch ionendurchlässige Trennwände (17, 38, 80) abgegrenzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem durch die Trennwände begrenzten Kathodenraum der Elektrolyt über einen weiteren Ablauf (18, 75) dem Elektrolytkreislauf oder dem Elektrolytbehälter (45, 67) zugeführt wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Massentransfer vom Kathodenraum (15) zum Anodenraum (16) durch Diffusion durch die Trennwände (17, 38, 80) stattfindet.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch die Zusammenführung aller Abläufe (4, 18) der elektrolytischen Zelle und die gemeinsame Zuleitung in den Kupfer-Ionen-Generator (2) oder in die Kupfer-Ionen-Generatoren (2).

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch eine serielle Führung des Elektrolyten aus dem Kupfer-Ionen-Generator (2) in den Kathodenraum (15) und mittels Ablauf (18) in die Anodenräume (16) und von dort über die Abläufe (4) in den Kupfer-Ionen-Generator (2) zurück.

10. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Steuerung der Kupferionenkonzentration der elektrolytischen Zelle ein Teil des aus dem Kathodenraum (15) entnommenen Elektrolyten direkt in den Kupfer-Ionen-Generator (2) geleitet wird.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch den Einsatz eines Elektrolytbehälters (45, 67) zur Entkoppelung der Elektrolytkreisläufe durch die Kupfer-Ionen-Generatoren (44, 66) von den Kreisläufen zum Behandlungsgut (6, 69).

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, gekennzeichnet durch die gezielte Anströmung des kathodischen Behandlungsgutes (24) über seine gesamte Breite mit im Kupfer-Ionen-Generator (21) angereichertem Elektrolyt und Umlenkung des Elektrolytstromes innerhalb der elektrolytischen Zelle (22, 40, 41) in Richtung der Anoden (23) und Abzug desselben durch Saugrohre (31), die zum Kupfer-Ionen-Generator (21) zurückführen.

13. Verfahren nach Anspruch 12, gekennzeichnet durch die Einbringung von Leitwänden (34, 36) in die elektrolytischen Zellen, die nahezu senkrecht zum Behandlungsgut (24) und zu den Anoden (23) stehen.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die gezielte Anströmung des Behandlungsgutes (6, 24, 69) und der Anoden (5, 23, 74) mit Elektrolyt durch separate Düsenstöcke oder Schwalldüsen (27, 72) und (39, 73) erfolgt.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, gekennzeichnet durch einen Elektrolyten mit einer Prozeßorganik, wie sie auch beim Galvanisieren mit löslichen Anoden verwendet wird zur Erzielung von vorbestimmten physikalischen Eigenschaften der abzuscheidenden Kupferschichten.

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, gekennzeichnet durch einen Elektrolyten, der ergänzt ist mit einem elektrochemisch umsetzbaren Redoxsystem in einer genau definierten Konzentration, und zwar derart, daß praktisch alle dem Kupfer-Ionen-Generator (2, 21, 44, 66) zugeführten kupferlösenden Ionen an der dortigen Auflösung des Kupfers beteiligt sind und daß dadurch die galvanotechnisch erforderliche Kupferionenkonzentration in der elektrolytischen Zelle gerade erhalten bleibt.

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, gekennzeichnet durch ein dem Elektrolyten zugesetztes Redoxsystem mit einer Gesamtkonzentration, die geringfügig unterhalb der Konzentration liegt, die zur Aufrechterhaltung der Kupferionenkonzentration in der elektrolytischen Zelle erforderlich ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die fehlende Kupferionenkonzentrationshöhe durch genau dosierte Zugabe von Kupfersalzen in den Elektrolytkreislauf ergänzt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die fehlende Kupferionenkonzentrationshöhe durch die Einbringung einer zusätzlichen genau dosierten Menge eines Oxidationsmittels wie zum Beispiel Luft in den Kupfer-Ionen-Generator ergänzt wird.

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, gekennzeichnet durch die Konstanthaltung der Kupferionenkonzentration in der elektrolytischen Zelle über die Steuerung der Konzentration der oxidierten Stufe des Redoxsystemes durch Veränderung des Anodenpotentials.

21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß unter Verwendung von Elektroden und Referenzelektroden die Messung der Konzentrationsverhältnisse des Redoxsystemes durch Redox-Potentialbestimmung im Anoden- und Kathodenraum oder in Rohrleitungen der Galvanoanlage erfolgt.
22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß zur Überwachung der elektrochemischen Reaktionen an den Anoden das Anodenpotential gegen eine Referenzelektrode gemessen wird.
23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, gekennzeichnet durch den Einsatz von Filtern in den Elektrolytkreisläufen zur Entfernung von mechanischen und/oder chemischen Verunreinigungen.
24. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das kathodische Behandlungsgut und/oder die Anoden mit Luft zur Erhöhung der Konvektion angeströmt werden.
25. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das kathodische Behandlungsgut und/oder die Anoden zur Erreichung einer hydrodynamischen Konstanz mit potentialkontrollierter Entladung der Ionen horizontal, vertikal oder durch Vibration bewegt werden.
26. Verfahren nach den Ansprüchen 24 und 25, gekennzeichnet durch die Kombination von Luftströmung und Bewegungen der Kathoden und/oder Anoden.
27. Verfahren nach Anspruch 15, gekennzeichnet durch die Verwendung von Prozeßorganik zur Erzielung der vorbestimmten physikalischen Eigenschaften für die abgeschiedenen Kupferschichten wie zum Beispiel sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen oder wasserlösliche organische Schwefelverbindungen sowie weitere in der Galvanoindustrie bekannte Prozeßorganik, so z. B. stickstoffhaltige Schwefelverbindungen, polymere Phenazonium-Verbindungen oder polymere Stickstoffverbindungen.
28. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 27, gekennzeichnet durch die Verwendung von elektrochemisch reversibel umsetzbaren Zusatzstoffen, die Redoxreaktionen ermöglichen, wie zum Beispiel Verbindungen mit Eisen, Titan, Chrom, Mangan, Vanadium oder Cer.
29. Verfahren nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Materials für die Trennwände (17, 38), das für den Massentransport eine ausreichende Durchlässigkeit aufweist und im Elektrolyten chemisch nicht verändert wird.
30. Verfahren nach den Ansprüchen 5 und 29, gekennzeichnet durch den Einsatz einer für den Transport der Metallionen und ihrer Gegenionen durchlässigen Membrane.
31. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 30, gekennzeichnet durch den Einsatz von unlöslichen beschichteten Anoden, die gegenüber dem Elektrolyten und dem verwendeten Redoxsystem chemisch und elektrochemisch dimensionsstabil sind.
32. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 31, gekennzeichnet durch die Verwendung von inerten Anoden aus Titan oder Tantal, die mit

- Platin, Iridium, Ruthenium oder deren Oxid oder Mischoxide beschichtet sind und die zur Vergrößerung der wirksamen Oberfläche und zur Durchströmung mit Elektrolyt perforiert sind.
33. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 32, gekennzeichnet durch die Verwendung von Elektrolytkupfer im Kupfer-Ionen-Generator, das frei von Zusätzen, insbesondere von Phosphor sein kann.
34. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 33, gekennzeichnet durch die Verwendung von Elektrolytkupferschrott oder von kupferkassierten Basismaterialabfällen, die bei der Leiterplattenherstellung anfallen, zur Auflösung im Kupfer-Ionen-Generator.
35. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 34, gekennzeichnet durch die Kombination von elektrolytischer und elektrochemischer Entmetallisierung von Klammern (83) im Rücklauf der Klammern durch einen gesonderten Raum (84) einer horizontal arbeitenden Galvanisieranlage.
36. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 35, gekennzeichnet durch das forcierte Anströmen von Klammern (83) mit  $\text{Fe}^{3+}$  angereichertem Elektrolyt zur elektrochemischen Entmetallisierung.
37. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 36, gekennzeichnet durch das Einlegen von auflösbaren Kupferteilen (65, 79) in den Elektrolytbehälter (45, 67) oder in andere Bereiche der gesamten Galvanisieranlage zur Reduktion von möglicherweise vorkommenden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen.
38. Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 37 mit mindestens einer elektrolytischen Zelle (1, 68) und mindestens einem Kupfer-Ionen-Generator (44, 66), gekennzeichnet durch einen rohrförmigen von oben befüllbaren Kupfer-Ionen-Generator, der im Bereich seines Bodens (48) zur Elektrolyteinströmung mit mindestens einem Rohrstutzen (49), der seitliche Öffnungen enthält, versehen ist und der im oberen Bereich mit einem Überlauf (54, 78) ausgestattet ist, welcher in einen Elektrolytbehälter (45, 67) mündet, der zur Verringerung der Abhängigkeit des Elektrolytkreislaufes durch den Kupfer-Ionen-Generator (44, 66) vom Elektrolytkreislauf an das Behandlungsgut (6, 69) dient.
39. Anordnung nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß im Inneren des Kupfer-Ionen-Generators (44, 66) schräggestellte Platten (55) mit unterschiedlichen oder gleichen Abmessungen und Winkelstellungen zur Sicherstellung einer Durchlässigkeit des Elektrolyten durch das metallische Kupfer angebracht sind.
40. Anordnung nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, daß die Platten (55) Durchbrüche entsprechend der Größe des Kupfergranulates enthalten.
41. Anordnung nach einem der Ansprüche 38 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß der Überlauf (54, 78) im Inneren des Kupfer-Ionen-Generators nach unten derart abknickt, daß kein nachrutschendes Kupfergranulat (53) in den Überlauf gelangen kann.
42. Anordnung nach mindestens einem der Ansprüche 38 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohrstutzen (49) zur Vermeidung des Eindringens von feinem Kupfergranulat in die Öffnungen (50)

am oberen Abschluß mit einem seitlich überstehenden Dach ausgestattet ist.

43. Anordnung nach mindestens einem der Ansprüche 38 bis 42, dadurch gekennzeichnet, daß sich unterhalb des Bodens (48) ein Misch- und Auffangkammer (51) befindet, die zu Reinigungszwecken geöffnet werden kann.

44. Anordnung nach mindestens einem der Ansprüche 38 bis 43, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lufteinblasung (56) in den unteren Bereich des Kupfer-Ionen-Generators (44, 66) und/oder in die Misch- und Auffangkammer (51) vorgesehen ist.

45. Anordnung nach mindestens einem der Ansprüche 38 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß für den Elektrolytkreislauf durch den Kupfer-Ionen-Generator und für den Elektrolytkreislauf durch die elektrolytische Zelle (1, 68) zwei Pumpen (57, 63) sowie (71, 72) vorgesehen sind.

46. Anordnung nach mindestens einem der Ansprüche 38 bis 46, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrolytische Zelle (1, 68), der Elektrolytbehälter (45, 67) und der Kupfer-Ionen-Generator (44, 66) räumlich dicht nebeneinander oder ineinander aufgestellt sind, um schnellste Elektrolytläufe zu ermöglichen.

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

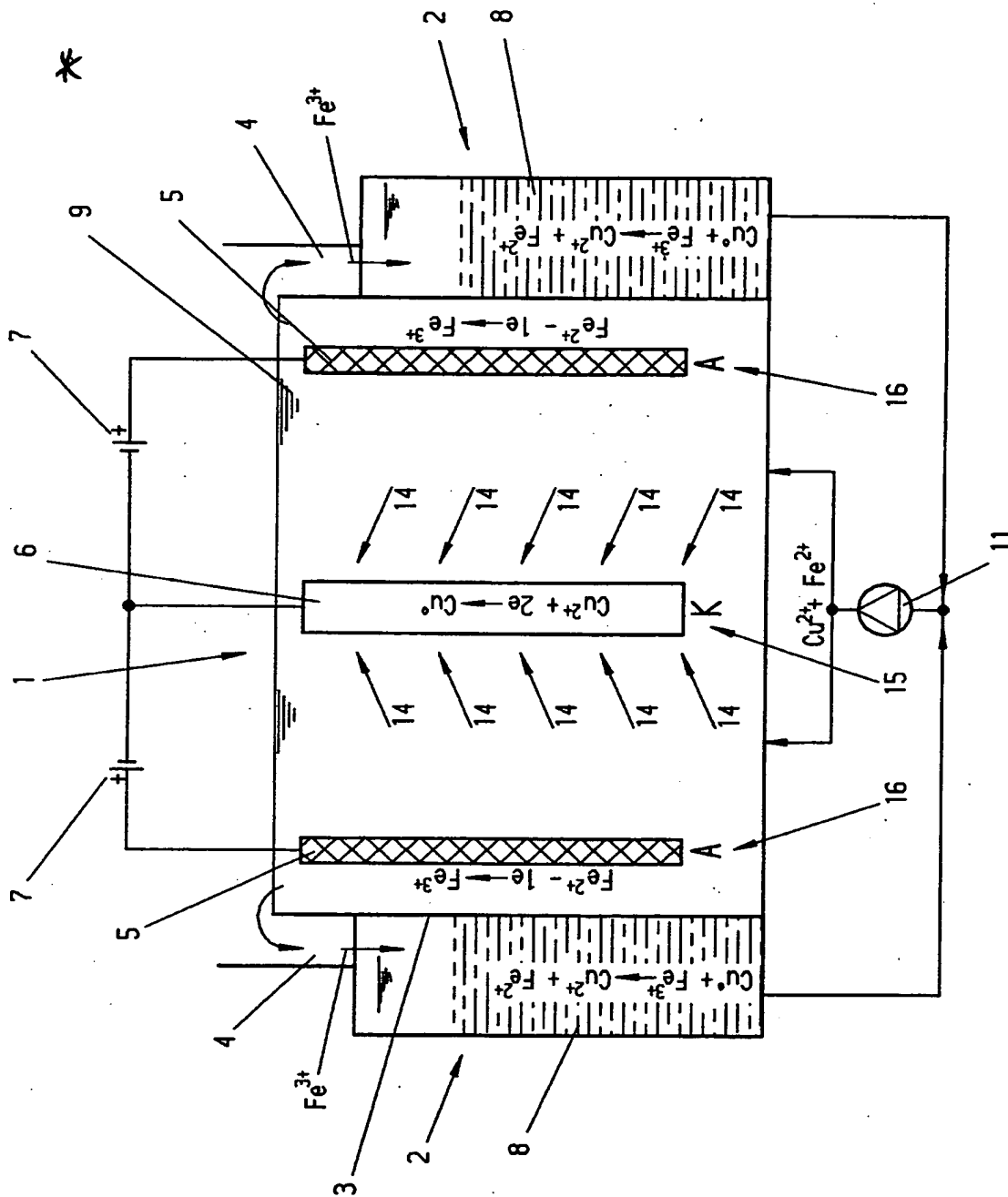


Fig. 1

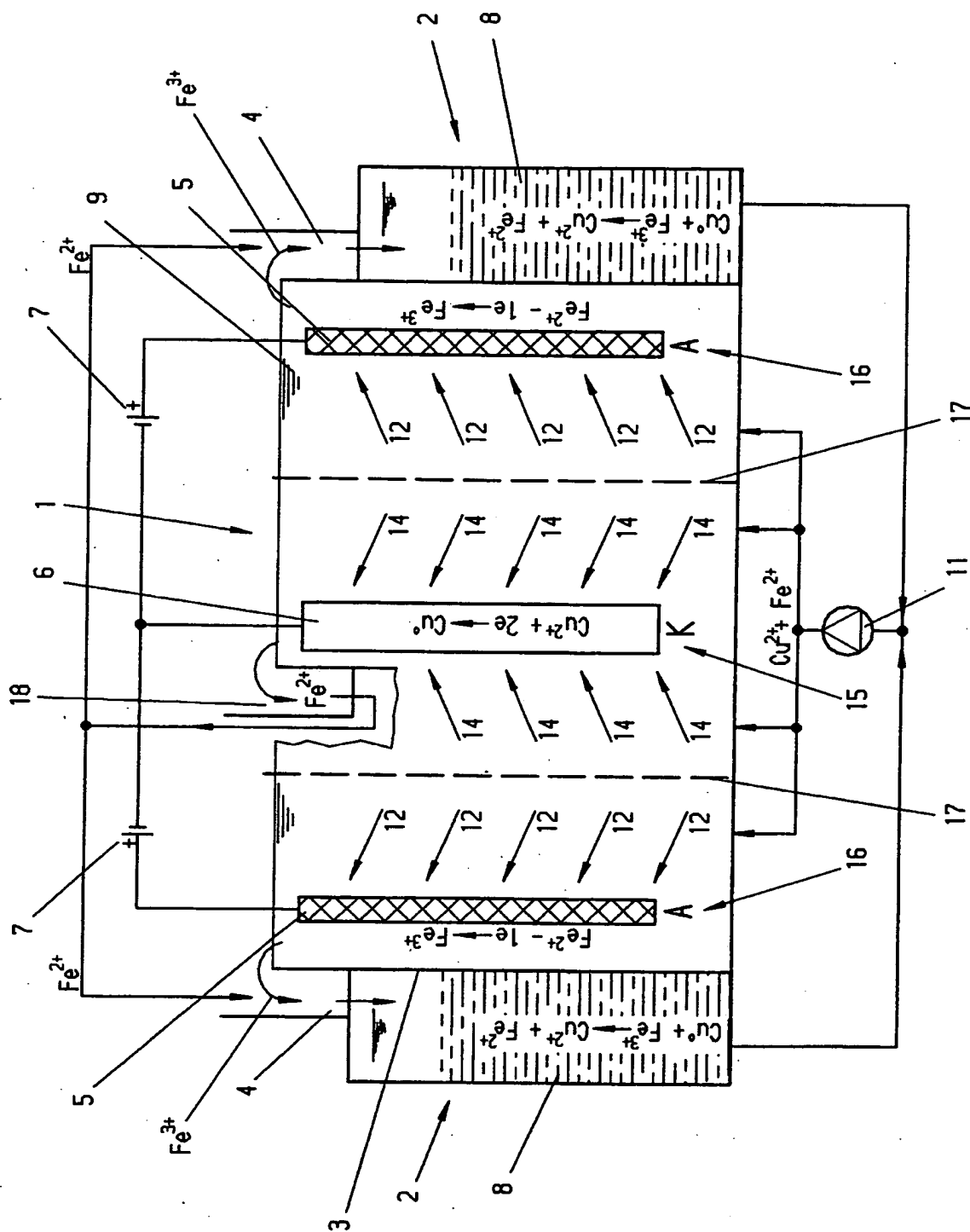


Fig. 2

508 026/307



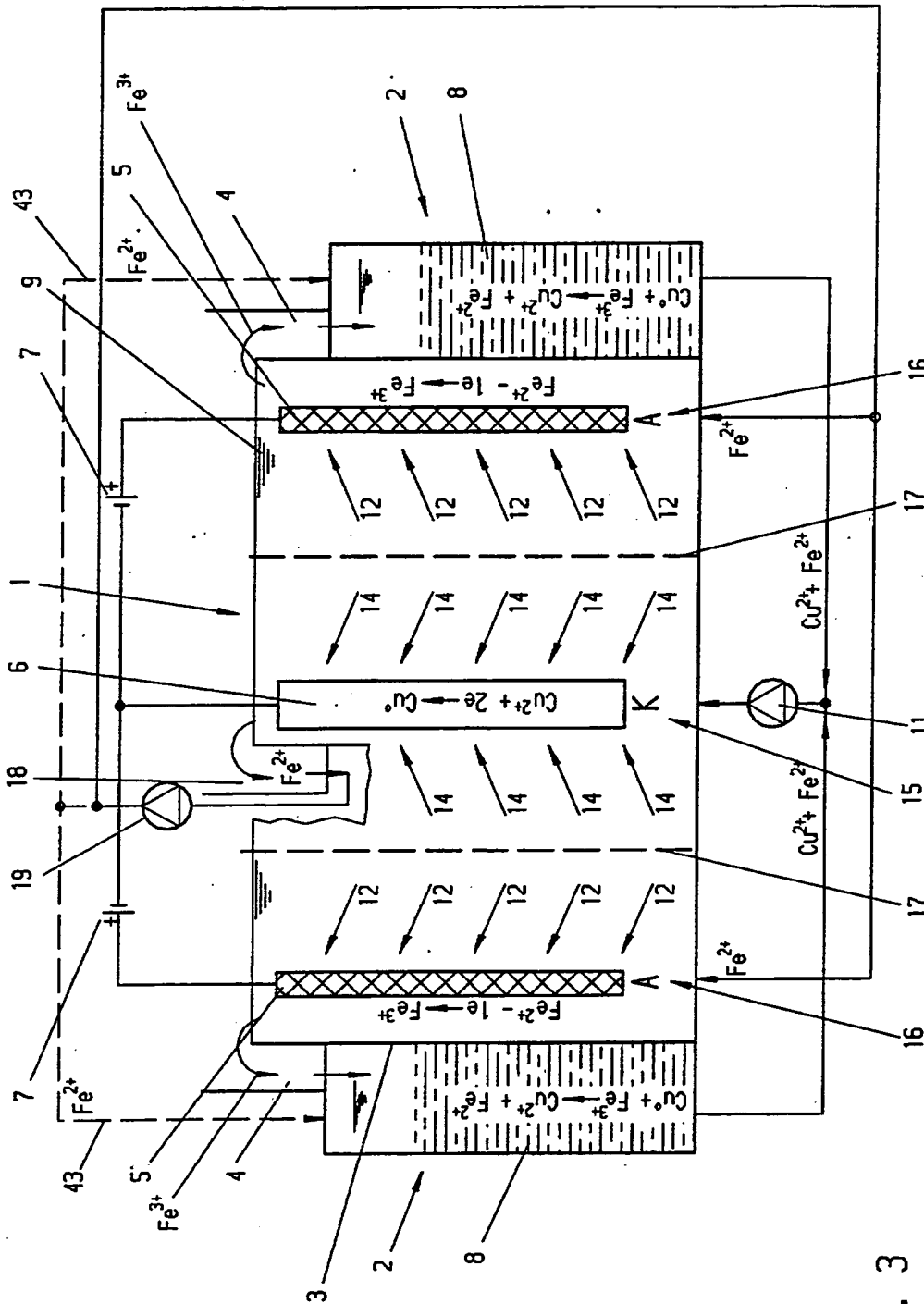


Fig. 3

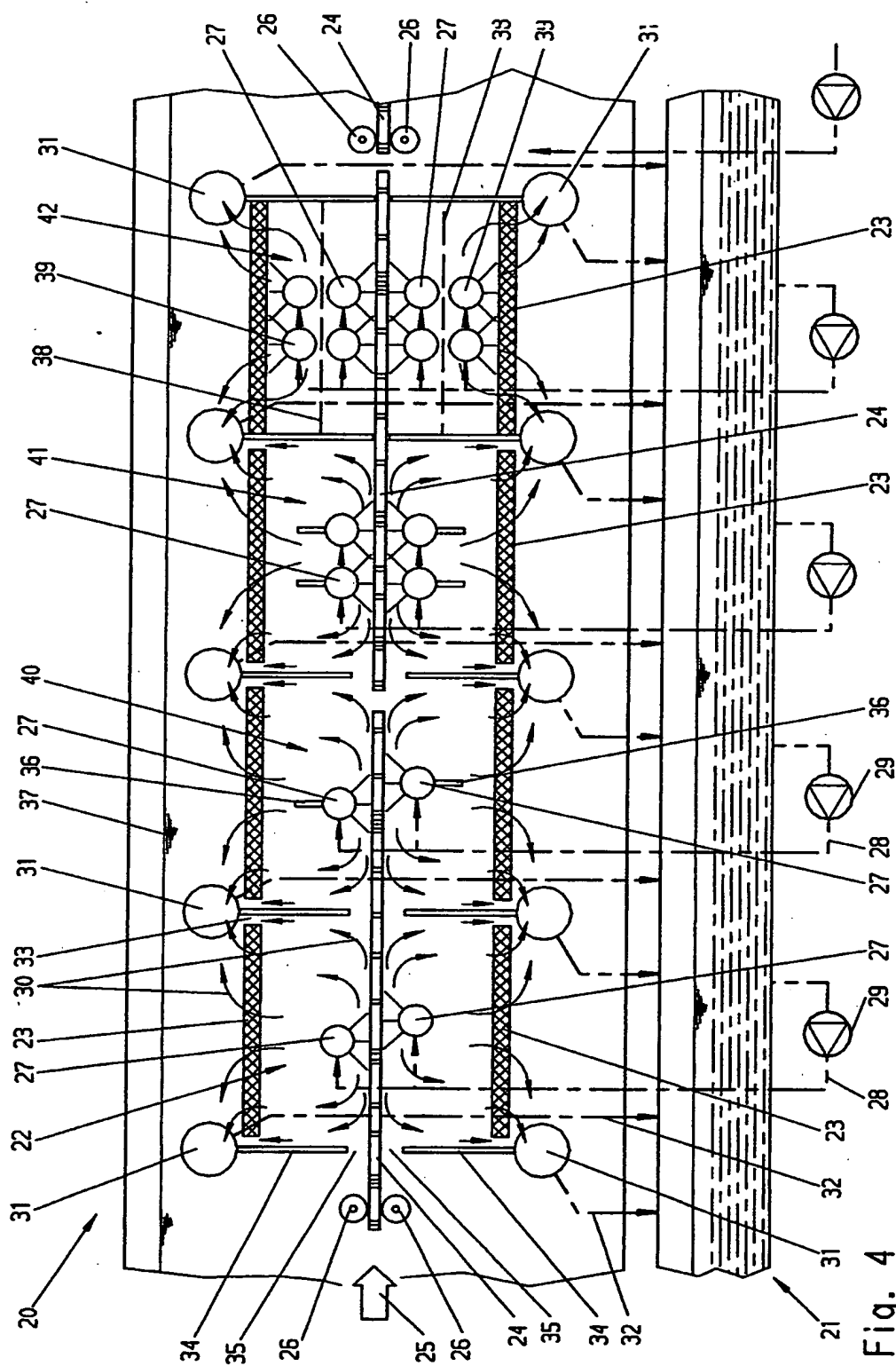


Fig. 4

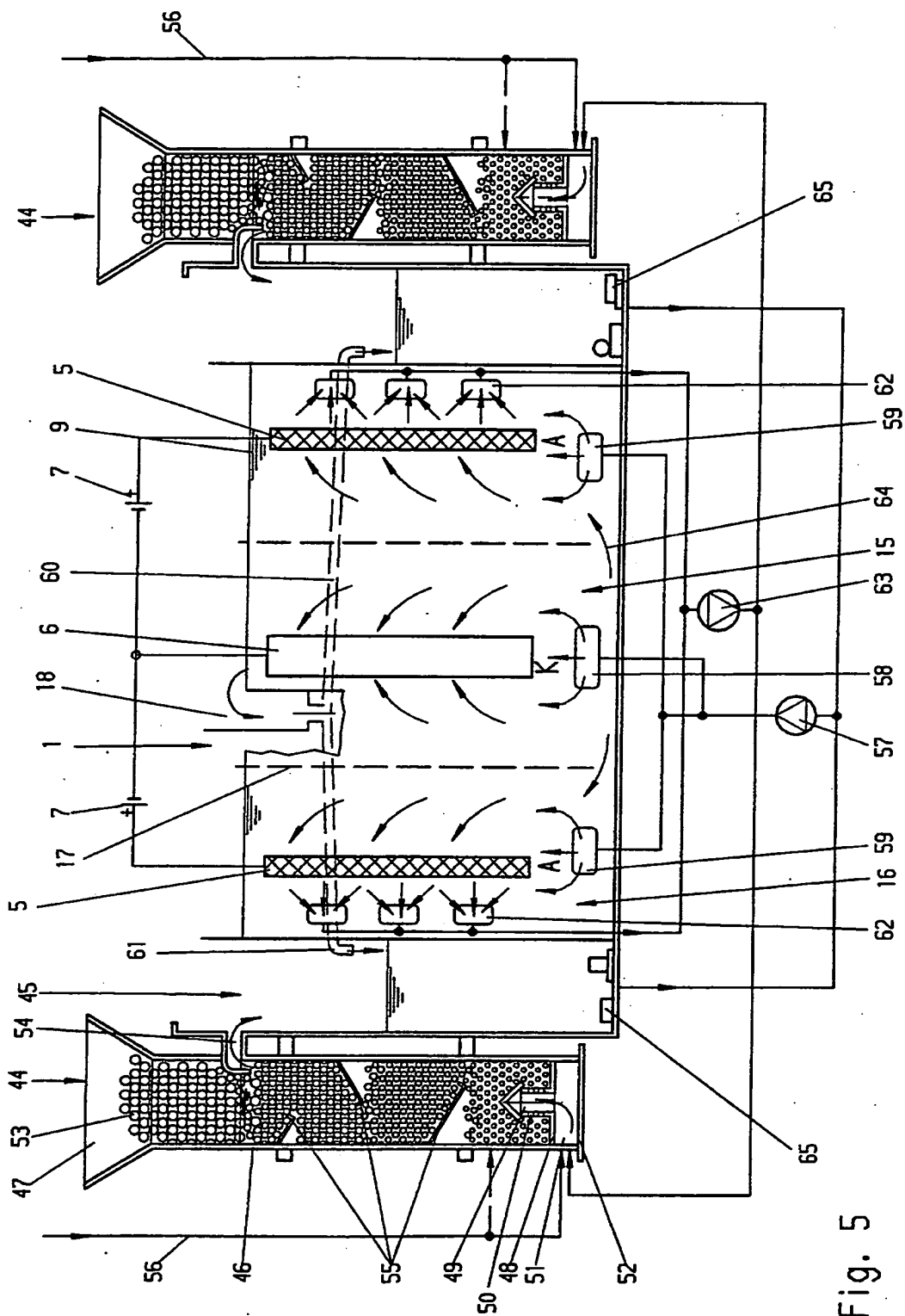


Fig. 5

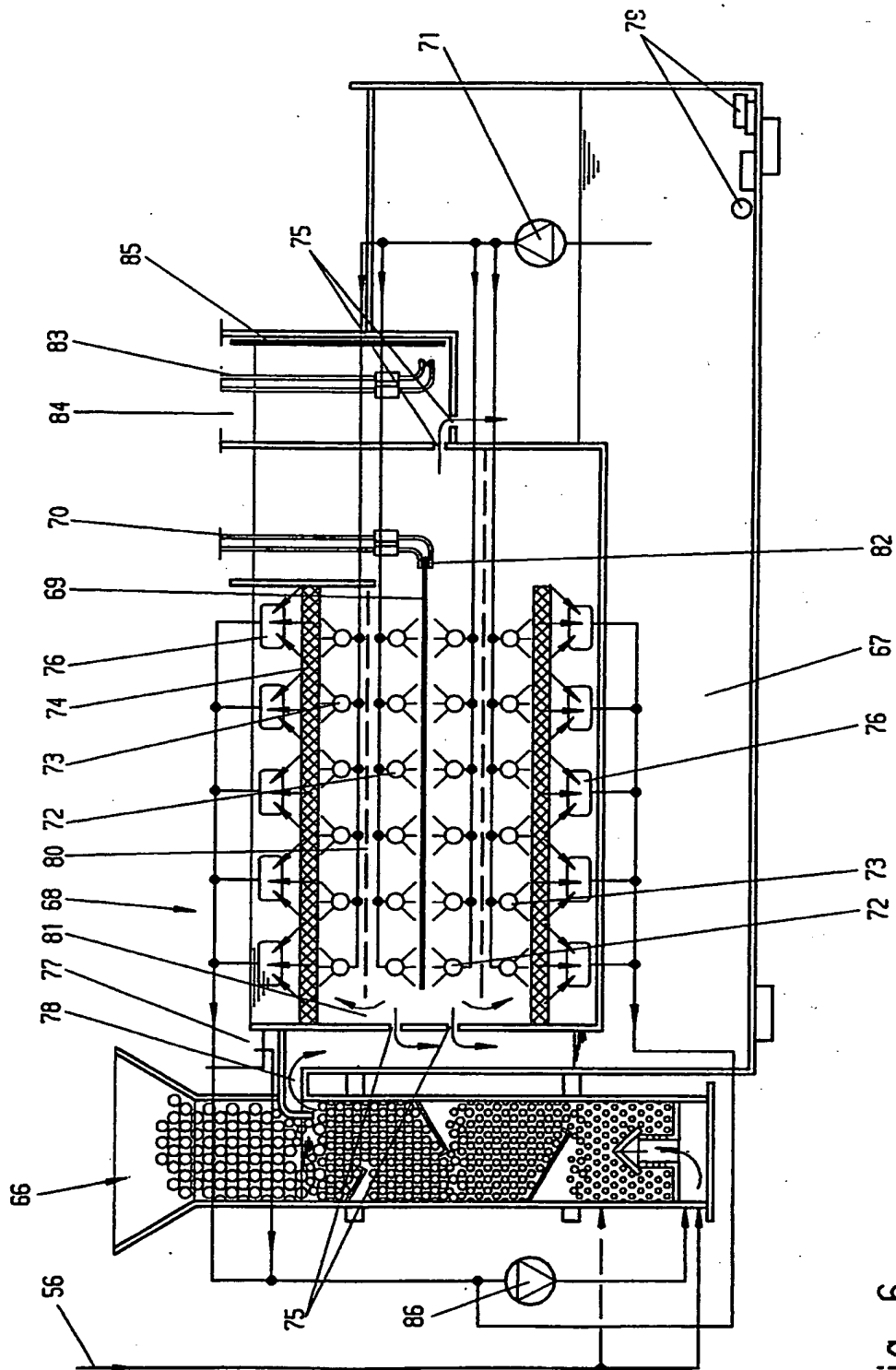


Fig. 6

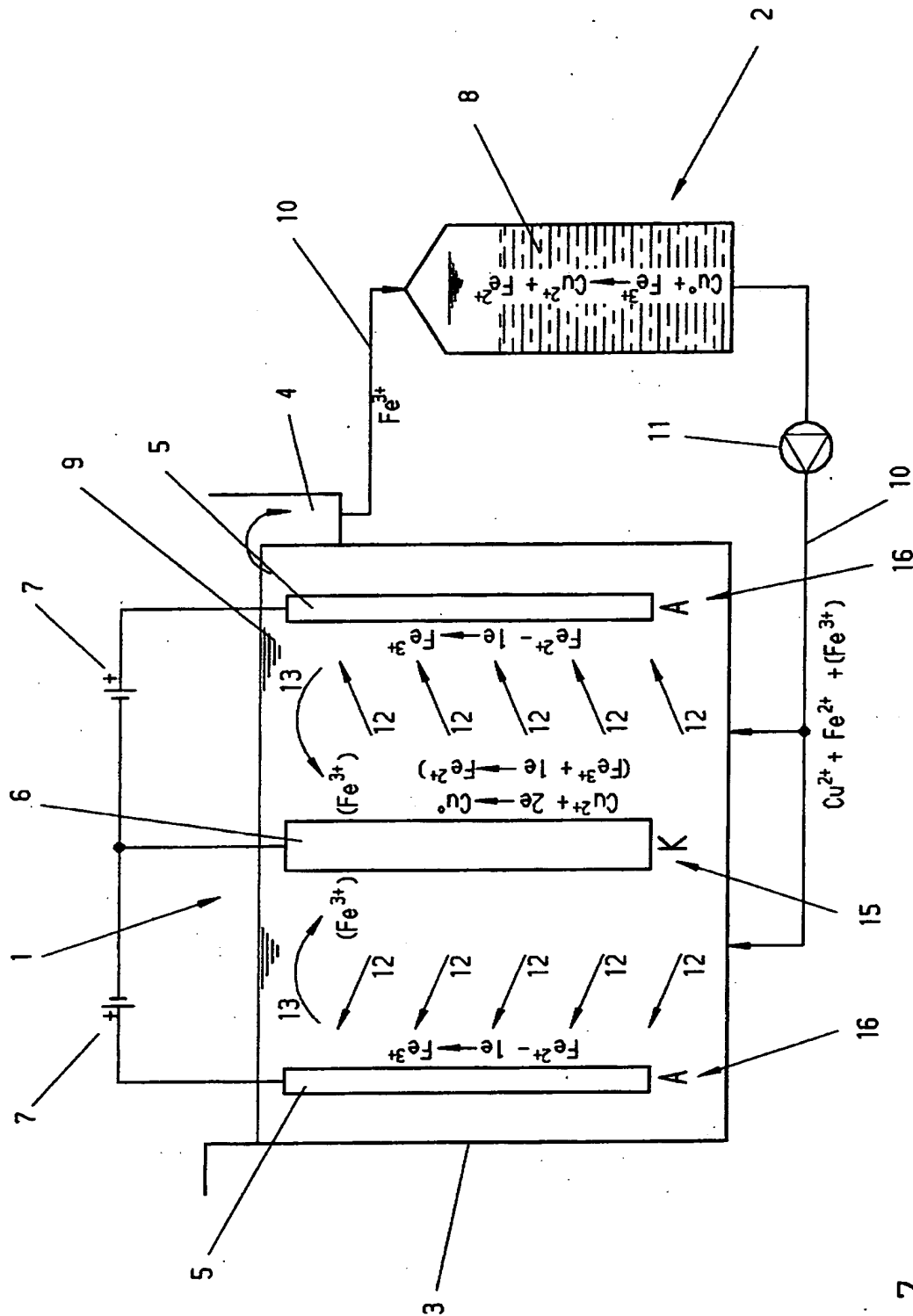


Fig. 7